

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Volúmenes de exceso de mezclas binarias de tolueno y
xilenos con n-alcanos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Mercedes Cáceres Alonso

Madrid, 2015

TP
1984
130

Mercedes Cáceres Alonso



x-53-044008-2

VOLUMENES DE EXCESO DE MEZCLAS BINARIAS DE TOLUENO Y XILENOS CON n-ALCANOS

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 130/84

© Mercedes Cáceres Alonso
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: / M-10172-1984

MERCEDES CACERES ALONSO

VOLUMENES DE EXCESO DE MEZCLAS BINARIAS
DE TOLUENO Y XILENOS CON N-ALCANOS

DIRECTOR: Prof. J. Núñez Delgado

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense

Madrid, Noviembre 1982.

I

Este trabajo ha sido realizado gracias a la colaboración de una serie de personas a las que deseo expresar mi agradecimiento.

Al Prof. J. Núñez Delgado que lo ha dirigido.

Al Prof. M. Díaz Peña, Director del Departamento de Química Física, donde se ha realizado esta tesis.

A los miembros del taller de vidrio, sin cuya colaboración, siempre rápida y perfecta, no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A D. Angel González González por la realización de las figuras.

A D. Luis Carrascosa por lo bien que se ha portado conmigo todos estos años, y quiero mencionar aquí a D. Paulino García al que siempre recordaré con enorme cariño.

A D. José Luis Poveda con el que he compartido muchas horas de trabajo en este último año.

A D. César C. González Fernández que ha sufrido conmigo muchas de las dificultades que se han presentado durante la realización de esta tesis.

A D. Federico Mompean, D. Jesus Arsuaga y D. Rafael G. Sánchez Pajares por los ratos tan buenos que hemos pasado dentro y fuera del laboratorio.

A mis padres y a mis hermanos que han compartido conmigo muchas de las satisfacciones y disgustos que este trabajo ha llevado consigo.

II

A D. Miguel A. Castellanos por su ayuda y apoyo constan
tes.

Y finalmente, a todos los amigos del Departamento que
han hecho de este periodo algo muy agradable.

III

INDICE

| | | |
|----------|--------------------------------------|----|
| CAPITULO | I.- INTRODUCCION..... | 1 |
| | BIBLIOGRAFIA..... | 6 |
| CAPITULO | II.- TECNICAS EXPERIMENTALES..... | 7 |
| | 2.1.- TERMOSTATO..... | 8 |
| | 2.2.- VOLUMEN DE EXCESO..... | 10 |
| | 2.2.1.- Descripcion del dilatómetro. | 10 |
| | 2.2.2.- Llenado del dilatómetro..... | 14 |
| | 2.2.3.- Medida del Volumen de Exceso | 17 |
| | 2.2.4.- Cálculo del Volumen de Exce- | |
| | so..... | 18 |
| | 2.2.5.- Estimación del error en el - | |
| | Cálculo de V^E | 20 |
| | A- Error en el cálculo de n_1 ... | 20 |
| | B- Error en el cálculo de n_2 ... | 22 |
| | C- Error en el cálculo de x_1 ... | 23 |
| | D- Error en el cálculo de V^E ... | 24 |
| | 2.2.6.- Otras fuentes de error..... | 26 |
| | A- Influencia de la pureza de - | |
| | los compuestos utilizados... | 27 |
| | B- Influencia de la temperatura | 27 |
| | C- Influencia de las pérdidas - | |
| | de líquido en el vaciado del | |
| | dilatómetro..... | 29 |
| | 2.2.7.- Comprobación de la técnica - | |
| | experimental..... | 30 |

IV

| | |
|--|----|
| 2.3.- VARIACION DEL VOLUMEN DE EXCESO CON LA TEMPERATURA Y EXPANSIVIDADES..... | 35 |
| 2.3.1.- Introducción..... | 35 |
| 2.3.2.- Llenado de ampollas y desga- sificación..... | 35 |
| 2.3.3.- Llenado de dilatómetros..... | 38 |
| 2.3.4.- Procedimiento de medida..... | 42 |
| 2.3.5.- Cálculo de expansividades y de la variación del volumen de exceso con la temperatura | 46 |
| A- Cálculo de la fracción molar | 46 |
| B- Cálculo de $(\partial v_L / \partial T)_p$ | 47 |
| C- Cálculo de $(\partial v^E / \partial T)_p$ | 50 |
| D- Cálculo de v^E a distintas - temperaturas..... | 51 |
| E- Cálculo de α | 52 |
| 2.3.6.- Estimación del error..... | 52 |
| A- Error en la fracción molar.. | 52 |
| B- Error en la determinación de Δv_L | 53 |
| C- Error en la determinación de $(\partial v_L / \partial T)_p$ | 56 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 59 |
| CAPITULO III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES..... | 60 |
| 3.1.- SUSTANCIAS EMPLEADAS..... | 61 |
| 3.2.- VOLUMEN DE EXCESO..... | 63 |

V

| | |
|--|-----|
| 3.2.1.- Ecuaciones de ajuste de los resultados experimentales... | 63 |
| 3.2.2.- Resultados experimentales de volumen de exceso a 298.15K. | 65 |
| A- Sistemas tolueno + n-alcanos. | 65 |
| B- Sistemas xilenos + n-alcanos. | 66 |
| 3.2.3.- Discusión de los resultados experimentales..... | 67 |
| 3.3.- VARIACION DEL VOLUMEN DE EXCESO CON LA TEMPERATURA Y EXPANSIVIDADES..... | 97 |
| 3.3.1.- Resultados experimentales de la variación del volumen de exceso con la temperatura, $(\partial V^E/\partial T)_p$, y de expansividades..... | 97 |
| 3.3.2.- Cálculo del volumen de exceso a distintas temperaturas. | 99 |
| 3.3.3.- Discusión de los resultados experimentales..... | 100 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 133 |
| CAPITULO IV.- TRATAMIENTO TEORICO..... | 134 |
| 4.1.- INTRODUCCION A LAS TEORIAS DE DISOLUCIONES..... | 135 |
| 4.2.- OBTENCION DE LA ECUACION DE ESTADO.. | 139 |
| 4.2.1.- Ecuación de estado de Flory. | 143 |
| 4.2.2.- Ecuación de estado de Patterson..... | 145 |

VI

| | |
|---|-----|
| 4.3.- FORMULACION DE LA TEORIA PARA MEZ- | |
| CLAS BINARIAS..... | 147 |
| 4.3.1.- Parámetros característicos | |
| de las mezclas..... | 147 |
| 4.3.2.- Funciones de exceso..... | 152 |
| A- Volumen de exceso..... | 153 |
| B- Variación del volumen de la | |
| mezcla con la temperatura.. | 157 |
| 4.4.- CALCULO DE LOS PARAMETROS PARA LI- | |
| QUIDOS PUROS..... | 159 |
| 4.5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS..... | 168 |
| 4.6.- EFECTOS DE ORDEN E IMPEDIMENTO ESTE | |
| RICO..... | 211 |
| 4.6.1.- Estimación de las contribu- | |
| ciones de orden..... | 213 |
| 4.6.2.- Estimación del impedimento | |
| esterico..... | 220 |
| 4.6.3.- Influencia de la temperatu- | |
| ra en el volumen de exceso. | 221 |
| BIBLIOGRAFIA | 229 |
| RESUMEN Y CONCLUSIONES..... | 232 |

1

CAPITULO I

INTRODUCCION

El cambio de volumen que tiene lugar cuando se mezclan dos líquidos es debido al efecto combinado de alguno de los siguientes factores: (a) diferencias en el tamaño de las moléculas que componen la mezcla, (b) diferencias en la forma de las moléculas, (c) cambios estructurales, tales como cambios en las correlaciones de orden entre las moléculas, (d) diferencias en la energía de interacción entre moléculas iguales y la que existe entre moléculas distintas, e, incluso, en algunas ocasiones, puede existir otro factor mas que es la formación de nuevas especies químicas. Por tanto el origen del volumen de exceso es bastante complejo lo que, junto con el hecho de que es relativamente sencillo obtener datos de V^E con buena precisión, hace de V^E una magnitud útil para comprobar la validez de las teorías existentes sobre el estado líquido. Como consecuencia existe una gran cantidad de datos de V^E publicados en los últimos años, aunque son muchos menos los autores que intentan dar una interpretación teórica a estos datos, entre otras cosas, porque durante mucho tiempo la precisión en las medidas de V^E era varios ordenes de magnitud superior a la que se podía obtener de la teoría; aún en estos últimos años existen pocos trabajos en los que se haga un tratamiento teórico de V^E .

Practicamente todas las medidas de V^E a presión constante de mezclas binarias de líquidos, hasta 1978, se encuentran recopiladas por Timmermans¹⁾, Battino²⁾ y Handa y Benson³⁾. Una extensa bibliografía sobre medidas de propiedades termodinámicas

de mezclas, que incluye datos de V^E , cubriendo el periodo 1900-1977 se encuentra en dos recientes libros: "Mixing and Excess Thermodynamics Properties"⁴⁾ y "The Chemical Society Specialist Periodical Report on Chemical Thermodynamics"⁵⁾.

Como se pone de manifiesto en la bibliografía citada el cambio de volumen en la mezcla se puede obtener de dos maneras: (a) indirectamente, mediante medidas de densidad de los componentes puros y de sus mezclas de composición conocida, y (b) directamente, midiendo el cambio de volumen cuando se mezclan dos líquidos. En la referencia 3 de la bibliografía se hace una interesante discusión sobre las ventajas e inconvenientes de los diversos procedimientos utilizados para la determinación de V^E . Nosotros señalaremos únicamente que los procedimientos directos de medida suelen conducir a resultados de una mayor precisión además de que, utilizando estos procedimientos, la pureza de los componentes no es un factor crítico. En cuanto a los dilatómetros de dilución, procedimiento utilizado por nosotros, una vez eliminadas las llaves de grasa, que constituían la principal fuente de error de los resultados obtenidos con esta técnica, presentan la ventaja de ser rápidos comparados con otras técnicas, de dar bajas desviaciones estandar en los resultados y de ser los mas adecuados para el estudio de las regiones diluidas, por otro lado el dilatómetro utilizado por nosotros no requiere de un excesivo gasto de líquido, ya que permite la obtención de datos precisos de volumen de exceso con aproximadamente 20 o 25 cm³ de cada componente.

El conocimiento de la variación de volumen de exceso con la temperatura que, a su vez, nos permite calcular la variación de otras magnitudes termodinámicas con la presión proporciona una gran información; sobre todo, en lo que se refiere a cambios estructurales, de los orígenes de las propiedades de la mezcla. En esta memoria se describe un procedimiento para la determinación de $(\partial V^E/\partial T)_p$ basado en el descrito por Flory⁶⁾ para obtener $(\partial V/\partial T)_p$ para sustancias puras y extendido por nosotros a mezclas.

Entre todas las mezclas de líquidos han merecido especial atención aquellas que contienen n-alcenos debido a su simplicidad aparente y a que pueden extenderse los estudios que sobre ellas se hagan a disoluciones de polímeros. Es por esto que, en la bibliografía, existen abundantes datos de V^E a una e incluso, en algunas ocasiones, a varias temperaturas para sistemas constituidos por n-alcenos; entre ellas están los sistemas benceno + n-alcenos⁷⁾; para los cuales existen, además, datos de prácticamente todas las magnitudes de exceso. Estos sistemas han presentado bastantes dificultades a la hora de dar una interpretación teórica de sus propiedades ya que, además de los efectos que suelen tener en cuenta las teorías de líquidos, existen contribuciones debidas al orden de corto alcance existente en benceno y n-alcenos. Recientes trabajos⁸⁾ han puesto de manifiesto que la presencia de sustituyentes en el anillo bencénico modifica la tendencia original del benceno a disponer sus moléculas perpendicularmente las unas a las otras y que esta modificación depende del sustituyente y del número de ellos.

Nosotros hemos querido estudiar el efecto que sobre V^E tiene la presencia de sustituyentes en el anillo aromático por lo que hemos escogido para realizar nuestras medidas sistemas constituidos por tolueno + n-alcanos y xilenos + n-alcanos. Además, el estudio de sistemas que contienen compuestos isómeros nos permitirá conocer la influencia que sobre el volumen de exceso tiene la forma molecular, ya que podemos suponer que los isómeros son químicamente muy parecidos.

La teoría mas utilizada para mezclas de líquidos del tipo de las estudiadas por nosotros es la de Flory⁹⁻¹²⁾, la cual puede considerarse como un caso particular de la de los estados correspondientes en la formulación realizada por Patterson^{13,14)}. Se ha intentado perfeccionar este modelo introduciendo nuevos conceptos que tratan de dar cuenta, con mayor o menor precisión de la estructura del sistema; sin embargo, en la mayoría de los casos no es posible hacer un tratamiento cuantitativo claro para evaluar estos efectos estructurales. En la presente memoria se utilizan los datos experimentales obtenidos para hacer un análisis de estos modelos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Timmermans. *"Physico-Chemical Constants of Binary Systems"*. Interscience. New York. 1959. Vol.1.
- 2.- R. Battino. *Chem. Rev.* 1971, 71, 5.
- 3.- Y.P. Handa, G.C. Benson. *Fluid Phase Equilibria*. 1979, 3, 185.
- 4.- J. Wisniak, A. Tamir. *Physical Science Data 1. "Mixing and Excess Thermodynamic Properties"*. A Literature Source Book. Elsevier. Amsterdam. 1978.
- 5.- M.L. McGlashan (Ed.). *"The Chemical Society Specialist Periodical Report on Chemical Thermodynamics"*. The Chemical Society. London. 1978. Vol.2.
- 6.- R.A. Orwoll, P.J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 89, 6814.
- 7.- M. Díaz Peña, J. Núñez Delgado. *An. Quím.* 1974, 70, 678.
- 8.- C. Clement. *J. Chim. Phys.* 1978, 75, 747.
- 9.- P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij. *J. Chem. Am. Soc.* 1964, 86, 3507.
- 10.- P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij. *J. Chem. Am. Soc.* 1964, 86, 3515.
- 11.- P.J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1833.
- 12.- A. Abe, P.J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1838.
- 13.- D. Patterson, S.N. Bhattacharyya, P. Picker. *Trans. Faraday Soc.* 1968, 64, 648.
- 14.- D. Patterson, G. Delmas. *Disc. Faraday Soc.* 1970, 49, 98.

7

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1.-TERMOSTATO

El termostato que se describe a continuación se ha utilizado para realizar las medidas de V^E así como las de $(\partial V/\partial T)_p$

Su forma es aproximadamente cúbica y de unos 55 litros de capacidad, estando provisto de una ventana de 30.5 x 33.5 cm, cerrada con vidrio Vidur. El termostato está construido en acero inoxidable y todo el está revestido exteriormente con placas de corcho de 5 cm de espesor.

La tapa es una plancha de acero de 5 mm de espesor, recubierta también de corcho, y se encuentra dividida en dos partes. La parte delantera sirve como soporte del dilatómetro de dilución, en la medida de V^E , o de los dilatómetros que contienen las mezclas de diferentes fracciones molares, en la medida de $(\partial V/\partial T)_p$. La otra, soporta el sistema de agitación y calefacción.

El sistema de agitación consta de tres agitadores de doble paleta, sobre cojinetes de rodamiento, dentro de tubos perforados en la parte superior y accionados por tres motores eléctricos de la casa Numax de 15 vatios de potencia útil y 1320 rpm.

En el fondo del termostato, debajo de los tubos de los agitadores, hay una plancha cóncava de acero inoxidable, perforada con el fin de aumentar la turbulencia producida por la corriente de agua que sale por los tubos.

La calefacción la realizan tres calentadores de 500 vatios cada uno, situados dentro de los tubos de los agitadores. Los dos calentadores extremos están accionados por un autotransformador y suministran un fondo de calefacción continuo; el central actúa como

regulador en conexión con un relé electrónico de tiratrón y un termómetro de contacto de la marca Jumo de 0.05°C . Este circuito de regulación tiene intercalado un reostato para variar la magnitud de los impulsos, de acuerdo con la temperatura que se quiera regular.

El sistema de refrigeración consta de un serpentín plano de cobre apoyado en el fondo de termostato por el que circula una corriente de agua que puede ser regulada a voluntad.

Como baño termostático se ha utilizado agua.

Con estos dispositivos se logra una regulación de $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$. Esto se ha comprobado con un termómetro de cuarzo de la casa Hewlett-Packard modelo 2801A que aprecia 0.0001°C , y además con un sistema de registro gráfico de temperatura. Las oscilaciones de temperaturas son transformadas por un termistor en variaciones de resistencia que acusa un galvanómetro del puente. Una descripción detallada del sistema se encuentra en la referencia 1 de la bibliografía.

La medida de la temperatura del baño se ha realizado con un termómetro de precisión de la casa Dr. Siebert & Kuhn que aprecia 0.01°C .

2.2.-VOLUMEN DE EXCESO

2.2.1.-Descripción del Dilatómetro

El dilatómetro utilizado es una modificación del descrito con anterioridad por J. Nuñez y M. Díaz Peña²⁾. Está construido en vidrio y acero inoxidable y soportado con una estructura de acero inoxidable que puede sacarse e introducirse en el termostato con facilidad.

Las distintas partes del dilatómetro se muestran en la figura 1. D es un depósito donde se almacena el componente 1, y lleva acoplado a través del cono esmerilado B un tubo de vidrio relleno de gel de sílice para evitar el humedecimiento de este componente; E es la célula de mezcla unida directamente al capilar de medida C y a 11 depósitos T, cuyos volúmenes (entre las líneas de referencia r) son perfectamente conocidas. Las distintas partes del dilatómetro se conectan entre sí a través de la válvula L.

La célula E tiene un volumen aproximado de 50 cm^3 y dispone de dos salidas tubulares terminadas en sendas juntas planas; la salida A permite conectar la célula E con la válvula L y la salida S se emplea en los procesos de vaciado y llenado de la célula y se cierra con una junta plana de teflón.

El cierre entre cada dos juntas se lleva a cabo mediante un aro de vitón y la unión entre ambas juntas se realiza con una pinza de acero inoxidable.

En el interior de la célula E se encuentra un agitador consistente en un imán recubierto de teflón; el imán se mueve mediante un motor eléctrico de la casa Kelvin encerrado en una caja de acero

inoxidable situada detrás de la célula E, la velocidad de giro se regula mediante un reostato.

El volumen de cada uno de los 11 depósitos T entre las marcas de referencia, r, se ha determinado por calibrado con mercurio bi-destilado. Los volúmenes en cm^3 de cada uno de los depósitos, del 1 al 11, son: 0.4421, 0.7730, 1.7260, 1.9597, 2.3308, 2.3353, 2.3366, 2.2050, 3.6566, 3.5121 y 3.7208. Cada uno de estos volúmenes se ha obtenido al menos dos veces, y la discrepancia entre resultados de distintas medidas no ha sido nunca superior a 0.0003 cm^3 . La unión entre el depósito 11 y la válvula L se realiza a través de junta plana. El contacto entre los distintos depósitos de una misma columna tiene lugar a través de tubos capilares de sección conocida. El paso de una columna a otra es también mediante tubos capilares pero de sección desconocida, ya que ésta no interviene en la determinación de V^E .

La sección del capilar de medida C ha sido también determinada mediante calibrado con mercurio bidestilado. Para ello se han ajustado, por el procedimiento de mínimos cuadrados, a una ecuación de primer grado, los volúmenes de mercurio contenido en el capilar en función de la altura que alcanza la columna de mercurio con respecto a una línea de referencia marcada en el capilar. Hemos obtenido un valor de 0.01231 cm^2 y el error estimado es de 0.00001 cm^2 (error en la pendiente del ajuste por mínimos cuadrados).

La válvula L es una válvula de tres vías sin grasa de la casa Whitey, modelo SS41 x S2 (fig. 2). El cuerpo es de acero inoxidable y la empaquetadura de teflón. El especial diseño de la válvula no deja ningún espacio muerto en la cavidad del cuerpo evitándose fluc-

12

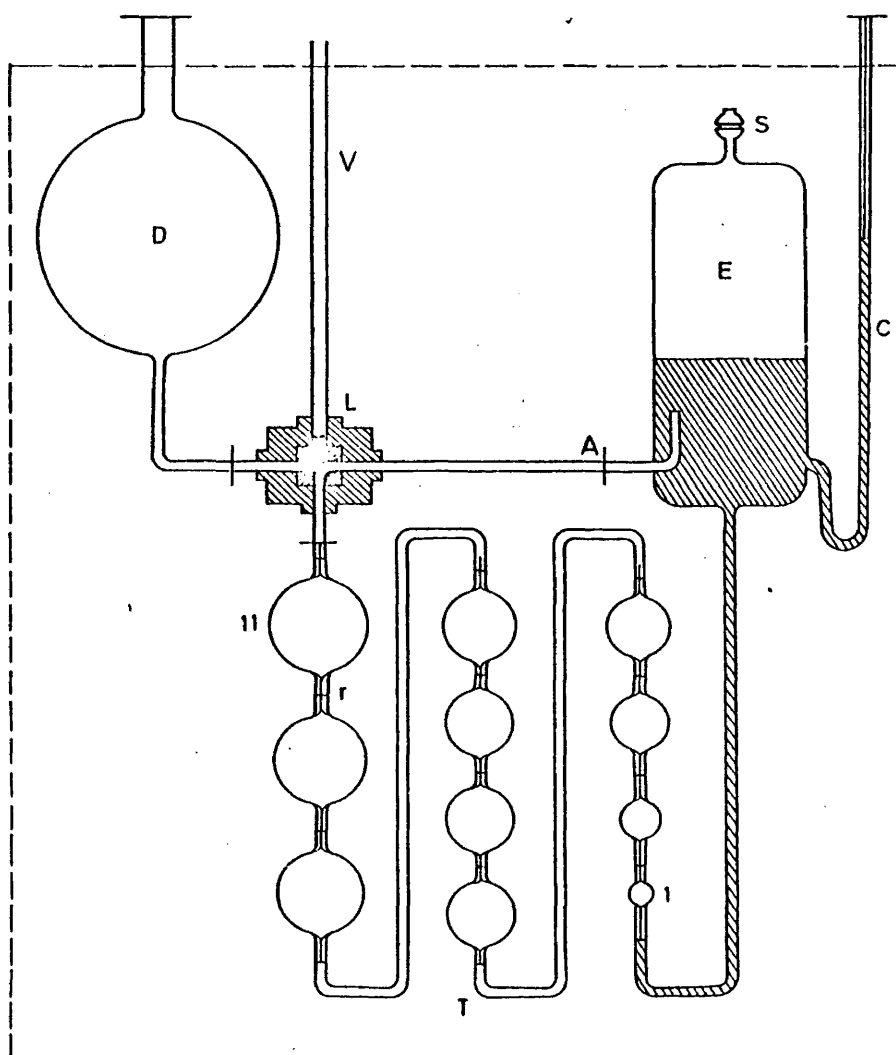


FIGURA 1
DILATOMETRO

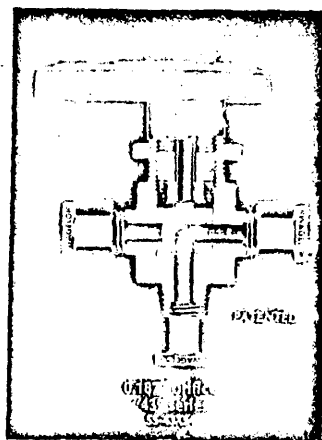
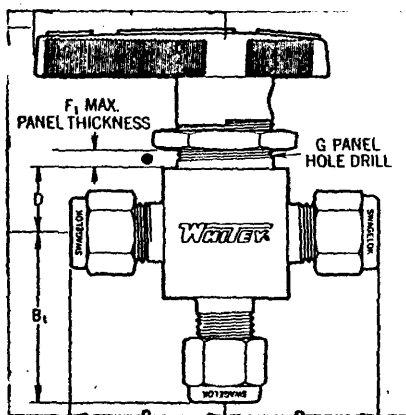


FIGURA 2

VALVULA

tuaciones de presión que repercutirían en la altura del mercurio en el capilar de medida C. Cada una de las tres salidas de la válvula lleva montado un tubo de acero inoxidable que tiene en su extremo una junta plana de acero inoxidable unida a él mediante soldadura de plata, a través de las cuales se une la válvula al depósito D, a la célula E y a los depósitos T. Las conexiones entre la válvula y los tubos se realizan mediante un sistema Swagelok.

La válvula L se acciona mediante un vástago V desde fuera del baño. Con un giro de 180° pasamos de la posición en la cual se comunican los depósitos T y el depósito D a aquella en la que T y E están comunicados a través de la unión A. En la posición intermedia no existe ninguna comunicación.

Con objeto de ajustar la presión en el interior de la célula de medida E y mantenerla siempre a la presión atmosférica, el capilar C se conecta a un sistema de vacío o presión (fig. 3); la diferencia de alturas entre ambas ramas del manómetro debe ser igual a la existente entre el menisco de mercurio en el capilar C y el nivel de mercurio en la célula E.

La medida de la altura de la columna de mercurio en el capilar (así como las otras que se requieren para completar una medida) se realizaron con un catetómetro modelo 70.000 de la casa E. Bouty (Paris) de 0.7 m de cursor útil que permite apreciar 0.001 mm.

2.2.2.-Llenado del Dilatómetro

El aparato se llena fuera del baño termostático. Para ello se introduce mercurio en la célula E a través del capilar C con una

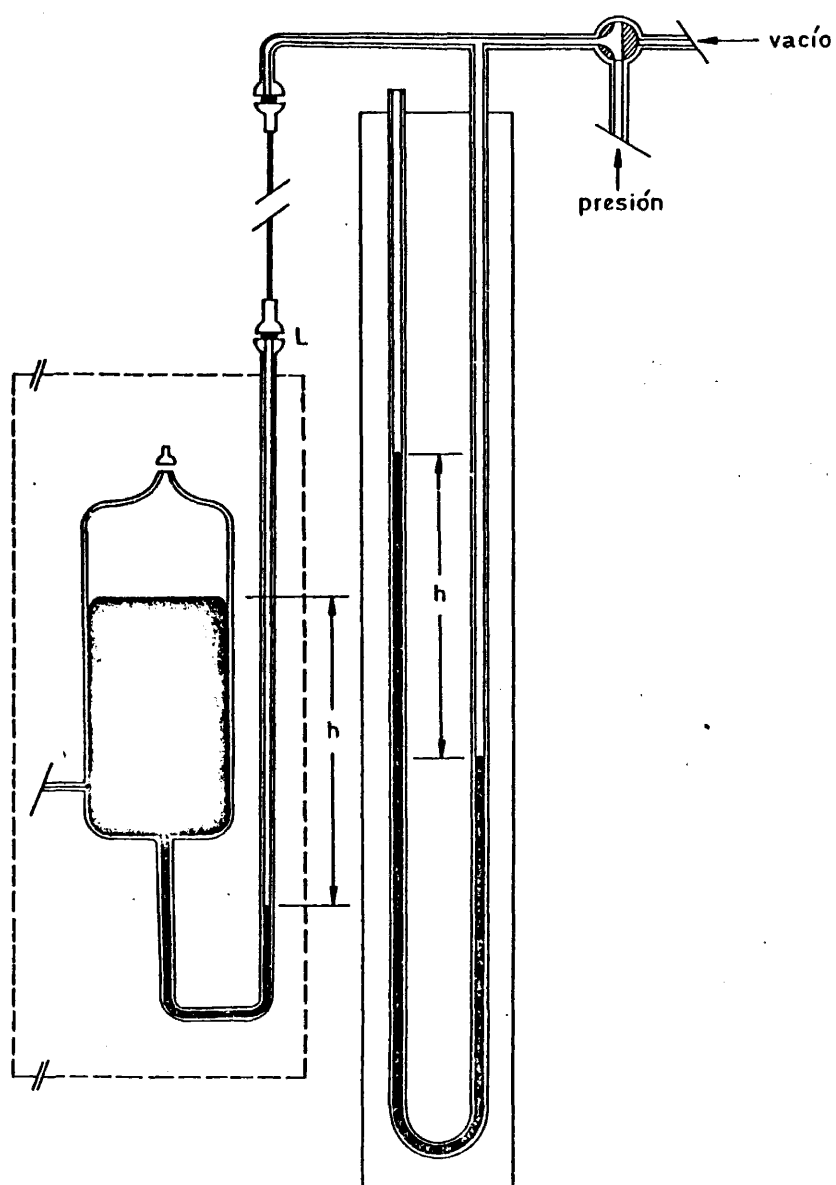


FIGURA 3
AJUSTE DE LA PRESION

jeringa; por acción gravitatoria, el mercurio va llenando los 11 depósitos T. Durante toda la operación se han mantenido los depósitos T en comunicación con el depósito D que está vacío. Cuando están todos llenos se corta la comunicación entre T y D. Mientras se realiza el llenado se evitará en todo momento el contacto entre el mercurio y las soldaduras de plata.

El depósito D se llena mediante jeringa con el componente 1. Haciendo una ligera depresión en S y permitiendo el contacto entre D y los depósitos T, a través de L, el líquido 1 irá llenando los depósitos T y el mercurio irá pasando a la célula E. Para evitar que el mercurio que está ocupando E entre en contacto con la soldadura que hay en la unión A, antes de llenar completamente T con el componente 1 y una vez retirada la depresión que actúa sobre E, se comunica T con E permitiendo a uno pasar a la célula E; hecho esto se continua el llenado de los depósitos T. En general, en este primer llenado pueden haber quedado burbujas de aire en T; para eliminarlas hacemos pasar de nuevo componente 1 al depósito D de forma que el aire se arrastra también, una vez eliminado volvemos a realizar la depresión necesaria para llenar de nuevo los depósitos T con el componente 1. Cuando se ha completado el llenado se corta la comunicación entre D y T, y se retira la depresión que actúa sobre E. Realizadas estas operaciones se limpia el mercurio contenido en la célula E de componente 1 y a continuación se llena dicha célula con el componente 2 a través de S mediante una jeringa, cerrándose luego la célula con cuidado para que no queden burbujas de aire en el líquido 2.

Ya se puede introducir el dilatómetro en el termostato que se habrá mantenido a una temperatura próxima a la que queremos medir.

2.2.3.-Medida del Volumen de Exceso

Una vez introducido el dilatómetro en el baño se espera a que la termostatización sea perfecta. A continuación se lleva el mercurio del capilar C a una posición adecuada (según se espere dilatación o contracción) y se anota la altura del nivel de mercurio en el capilar C y en la célula E. Con estos valores se realiza la corrección de presión a la que nos referíamos en el apartado 2.2.1. y, una vez hecha esta corrección, se anota la nueva altura de mercurio en el capilar C (h_i) y la de la marca de referencia (h_r) que tomemos en el mismo. Se anota también la altura del nivel del mercurio en los depósitos T (m_a) así como la altura de la referencia r (r_a) más próxima al nivel de mercurio citado anteriormente.

Accionando la válvula L de forma que T y E estén comunicados, el mercurio contenido en E empuja por acción gravitatoria al componente 1 contenido en T a la célula E, donde se produce la mezcla con el componente 2. Cuando se ha adicionado el contenido de uno o más de los depósitos T, dependiendo de las fracciones molares a las cuales queramos obtener el volumen de exceso, se corta la comunicación entre E y T y tras hacer nuevamente la corrección de presión, y esperar a que se estabilice completamente la altura de mercurio en el capilar C, anotamos esta altura (h_f) así como la nueva altura de mercurio en los depósitos T (m_b) y las de las referencias en el capilar (h'_r) y en T (r_b). El proceso se repite hasta completar el número de puntos (frac-

ciones molares) desecados.

Una vez realizadas todas las medidas, y ya con el dilatómetro fuera del baño se acopla en S un tubo acodado. Mediante la adición de mercurio a través del capilar C se desplaza la mezcla de los componentes 1 y 2 contenida en E, que es recogida en un matraz. El peso del líquido recogido se determina por diferencia de pesadas entre el matraz lleno y el matraz vacío (o con el mercurio que haya podido caer).

2.2.4.-Cálculo del Volumen de Exceso

El volumen de exceso se define como:

$$V^E = V - n_1 v_1 - n_2 v_2 \quad (2.1)$$

donde V es el volumen de la mezcla, n_1 y n_2 los números de moles de los componentes 1 y 2 respectivamente, y v_1 y v_2 los volúmenes molares de los componentes 1 y 2. Dividiendo por el número total de moles de mezcla se obtiene el volumen de exceso por mol de mezcla, v^E .

$$v^E = v - x_1 v_1 - x_2 v_2 \quad (2.2)$$

El volumen de exceso varía con la fracción molar, por lo que habrá que obtener su valor para todo el intervalo de fracciones molares.

La cantidad de componente 2 es constante, y se puede calcular restando al peso del líquido utilizado en la medida, conocido como se indicaba en el apartado anterior, el peso del componente 1. Este es evaluado a partir del dato de la densidad de 1 a la temperatura de medida y del volumen de 1 adicionado.

Para el primer punto el volumen del componente 1, $V(1)$, adicionado a la célula E será:

$$V(1) = V_T(1) + ((m_b - r_b) + (r_a - m_a))S'_C \quad (2.3)$$

donde $V_T(i)$ es el volumen existente entre las marcas de referencia situadas en la entrada y en la salida de cada uno de los depósitos y S'_C es la sección del capilar que une los depósitos T de una misma columna. El resto de los términos han sido definidos en el apartado anterior.

El número de moles del componente 1 añadidos, $n_1(1)$, será:

$$n_1(1) = V(1) \frac{d_1}{PM_1} \quad (2.4)$$

donde d_1 y PM_1 son la densidad a la temperatura de medida y el peso molecular del componente 1 respectivamente. Para cualquier otro punto, el número de moles de componente 1 se obtiene teniendo en cuenta la cantidad ya añadida del mismo.

Conocidos los números de moles de los componentes 1 y 2, para conocer el volumen de exceso molar bastará con medir la diferencia, $h_f - h_i$, entre las alturas de los niveles de mercurio en el capilar después y antes de adicionar componente 1. Siempre hay que tener en cuenta la altura de la referencia del capilar C, h_r , para corregir los posibles desplazamientos del catetómetro. Entonces V^E será:

$$V^E = ((h_f - h'_r) - (h_i - h_r))S_C \quad (2.5)$$

$$y \quad v^E = \frac{V^E}{n_1 + n_2} \quad (2.6)$$

donde S_c es la sección del capilar C, conocida por calibrado con mercurio tal como indicabamos en 2.2.1.

Debido a la expansión sufrida por el componente 1 al pasar de los depósitos T a la célula E, es necesario corregir el volumen de exceso obtenido en la ecuación (2.5) restándole el término correspondiente a dicha expansión, V' :

$$V' = V(i) (h_E - m_a) K / 76 \quad (2.7)$$

donde $V(i)$ es el volumen de componente 1 añadido, calculado con la ecuación (2.3), h_E es la altura del nivel de mercurio en la célula E y K es la compresibilidad del componente 1 expresada en atmósfera⁻¹. La diferencia de alturas viene dada en cm.

Al igual que ocurría con el número de moles de componente 1 adicionado, el cálculo de V^E en cada punto se hace teniendo en cuenta los incrementos de volumen obtenidos para los puntos anteriores.

Los cálculos de V^E para cada fracción molar se han realizado mediante un sencillo programa en lenguaje Basic utilizando un ordenador Wang 2200B.

2.2.5.- Estimación del Error en el Cálculo de V^E

Debido a las características de la técnica de medida existen fuentes de error tanto al determinar la fracción molar como el volumen de exceso.

A.- Error en el Cálculo de n_1

El número de moles de componente 1, $n_1(i)$, procedentes del de-

depósito T número i será:

$$n_1(i) = V(i) d_1 / PM_1 \quad (2.8)$$

dado que tanto las densidades como los pesos moleculares se conocen con un error inferior a 1/10.000 y que, el error en el término introducido por la no coincidencia del menisco de mercurio con las marcas de referencia de los depósitos T es despreciable frente al error en $V_T(i)$ (vease ecuación 2.3), podremos escribir:

$$\frac{\Delta n_1(i)}{n_1(i)} = \frac{\Delta V_T(i)}{V_T(i)} \quad (2.9)$$

El caso mas desfavorable, en lo que a error relativo se refiere, se presenta para el primer punto al ser el volumen del depósito 1 el más pequeño; como se dijo en 2.2.1 el error cometido en la determinación de los $V_T(i)$ no ha sido nunca superior a 0.0003 cm^3 , y el volumen del depósito 1 es 0.4421 cm^3 . Entonces de la ecuación 2.9 tendremos:

$$\frac{\Delta n_1(1)}{n_1(1)} = 7.10^{-4}$$

y como $n_1(1)$ es del orden de 5.10^{-3} moles

$$\Delta n_1(1) = 3.10^{-6} \text{ moles}$$

Cuando hayamos adicionado 10 depósitos T, el número total de moles de componente 1 añadidos, n_1 , será:

$$n_1 = \sum_{i=1}^{10} n_1(i) \quad (2.10)$$

El caso más desfavorable en error relativo supone que:

$$\Delta n_1 = 10 \cdot \Delta n_1(1) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

y como n_1 es del orden de 0.3 moles

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = 1 \cdot 10^{-4}$$

Se puede concluir que el error relativo en la determinación del número de moles disminuye con las sucesivas adiciones y que nunca es superior al 1/1000.

B.-Error en el Cálculo de n_2

El número de moles de componente 2, n_2 , es:

$$n_2 = \frac{M_T - M_1}{PM_2} \quad (2.11)$$

donde M_T es el peso total de la mezcla una vez finalizada la medida, M_1 es el peso de componente 1 en la mezcla y PM_2 es el peso molecular del componente 2.

Haciendo para PM_2 las mismas consideraciones hechas anteriormente para PM_1 , tendremos

$$\frac{\Delta n_2}{n_2} = \frac{\Delta(M_T - M_1)}{M_T - M_1} \quad (2.12)$$

$$\text{donde } \Delta(M_T - M_1) = \Delta M_T + \Delta M_1 \quad (2.13)$$

La masa total de líquido, M_T , se determina con una precisión de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ grs, y por otra parte $M_1 = n_1 PM_1$, con lo cual

$$\frac{\Delta M_1}{M_1} = \frac{\Delta n_1}{n_1} = 1 \cdot 10^{-4}$$

y como M_1 es del orden de 20 gramos

$$\Delta M_1 = 2.10^{-3} \text{ gr}$$

De esta forma resulta

$$\Delta(M_T - M_1) = 2.10^{-3} \text{ gr}$$

y como $(M_T - M_1)$ es del orden de 10 grs

$$\frac{\Delta(M_T - M_1)}{M_T - M_1} = 2.10^{-4}$$

con lo cual según la ecuación 2.12

$$\frac{\Delta n_2}{n_2} = 2.10^{-4}$$

y dado que n_2 es del orden de 0.15 moles

$$\Delta n_2 = 3.10^{-5} \text{ moles}$$

C.-Error en el cálculo de x_1

$$x_1(i) = \frac{n_1(i)}{n_T} \quad (2.14)$$

donde $x_1(i)$ es la fracción molar del componente 1 en la mezcla una vez realizada la i-esima adición y n_T es el número total de moles.

$$\frac{\Delta x_1(i)}{x_1(i)} = \frac{\Delta n_1(i)}{n_1(i)} + \frac{\Delta n_T}{n_T} \quad (2.15)$$

$$\text{y como } \Delta n_T = \Delta n_1 + \Delta n_2 \quad (2.16)$$

según obtuvimos en A y en B

$$\Delta n_T = 6.10^{-5} \text{ moles}$$

tomando para i el valor 10, tendremos:

$$\frac{\Delta n_1(10)}{n_1(10)} = 1.10^{-4}$$

y sabiendo que n_T es del orden de 0.45 moles, se obtendrá:

$$\frac{\Delta n_T}{n_T} = 1.10^{-4}$$

Entonces, sustituyendo en la ecuación 2.15

$$\frac{\Delta x_1(10)}{x_1(10)} = 2.10^{-4}$$

$$\text{Para } i = 1 : \frac{\Delta n_1}{n_1} = 7.10^{-4}$$

$$\text{y } \frac{\Delta n_T}{n_T} = 2.10^{-4}$$

$$\text{con lo cual } \frac{\Delta x_1(1)}{x_1(1)} < \frac{1}{1000}$$

Podemos concluir que el error en la fracción molar es inferior al un por mil.

D.-Error en el cálculo de v^E

El volumen de exceso molar es

$$v^E = \frac{\Delta V}{n_T} \quad (2.17)$$

donde ΔV es la variación de volumen registrada en el capilar de medida C.

Entonces

$$\frac{\Delta v^E}{v^E} = \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} + \frac{\Delta n_T}{n_T} \quad (2.18)$$

$$\text{siendo } \Delta V = s \Delta h \quad (2.19)$$

donde Δh es el incremento de altura en el capilar de medida C y S es su sección.

Δh se determina mediante la diferencia de 4 alturas, lo que supone un error absoluto de $4 \cdot 10^{-4}$ cm. Tras la adición del primer depósito el valor de Δh típico es 0.3cm; entonces

$$\frac{\Delta(\Delta h)}{\Delta h} = 1.3 \cdot 10^{-3}$$

el error relativo en S es $8 \cdot 10^{-4}$, conocido tal como se describe en 2.2.1, por tanto

$$\frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} < 3 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{y } \frac{\Delta v^E}{v^E} < 3 \cdot 10^{-3}$$

v^E después de adicionar el primer depósito resulta ser del orden de $0.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, entonces

$$\Delta v^E = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

En adiciones sucesivas

$$\frac{\Delta(\Delta V_k)}{\Delta V_k} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta h_k}{h_k} \quad (2.20)$$

donde el subíndice k se refiere a la k-ésima adición. Por lo tanto

$$\frac{\Delta v_k^E}{v_k^E} = \frac{\Delta(\Delta V_k)}{\Delta V_k} + \frac{\Delta n_k}{n_k} \quad (2.21)$$

para la adición número 10 que en general es la última, esto es $k=10$, se obtendrá:

$$\frac{\Delta v^E}{v^E} = 8 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4} + \frac{\Delta(\Delta h_T)}{h_T} \quad (2.22)$$

Δh_T suele ser del orden de 10 cm y $\Delta(\Delta h_T)$ se calcula sabiendo que los errores absolutos son aditivos, esto es:

$$\Delta(\Delta h_T) = 10.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

con todo ello

$$\frac{\Delta v^E}{v^E} = 13 \cdot 10^{-4}$$

y tomando como valor de v^E el máximo obtenido en nuestras medidas, que es $0.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, obtendremos

$$\Delta v^E = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Como puede observarse el error absoluto en v^E aumenta con las sucesivas adiciones, siendo esta una de las principales desventajas de los dilatómetros de dilución, aunque en ningún caso el error ha sido superior a $0.001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

2.2.6.-Otras Fuentes de Error

En el apartado anterior hemos evaluado el error en v^E teniendo en cuenta los errores cometidos en la determinación de la sección del capilar y de los volúmenes de los depósitos T, del peso del líquido utilizado en la medida y de las lecturas de altura de nivel de mercurio en el capilar. En este apartado vamos a analizar la influencia que sobre el volumen de exceso

tienen: la pureza de los compuestos utilizados, las fluctuaciones de temperatura en el baño y las pérdidas de líquido en el vaciado del aparato.

A.-Influencia de la pureza de los compuestos utilizados

La pureza de los compuestos utilizados en nuestras medidas ha sido siempre superior al 99.6%, obtenida por cromatografía de gases. Stookey y colaboradores³⁾ hacen un análisis de la influencia que sobre el volumen de exceso tiene la pureza de los compuestos utilizados, encontrando que, para volúmenes de exceso de la misma magnitud que los medidos por nosotros, una impureza del orden del 1% en peso (lo cual implica que la fracción molar de la impureza en la mezcla es aproximadamente 0.01), y en la hipótesis de que las impurezas son muy similares a los compuestos que impurifican, estas tienen un efecto completamente despreciable.

Consecuentemente los efectos debidos a las impurezas presentes en los compuestos utilizados no se tendrán en cuenta a la hora del cálculo de v^E .

B.-Influencia de la temperatura

Un cambio ΔT en la temperatura del baño durante las lecturas de nivel de mercurio en el capilar pueden suponer error en el cálculo de v^E debido a la contracción o expansión térmica del dilatómetro y de los compuestos.

El coeficiente de expansión térmica del vidrio Pirex es⁴⁾ $9.9 \cdot 10^{-6}$, la expansividad del mercurio es¹⁰⁾ $1.8 \cdot 10^{-4}$ y la de los compuestos utilizados en nuestras medidas son del orden de

$1 \cdot 10^{-3} \text{ grado}^{-1}$ (ver tabla 25 del capítulo IV).

Si tenemos en cuenta que: el volumen de líquido utilizado en una medida es del orden de 35 cm^3 , el de mercurio aproximadamente 30 cm^3 y que las fluctuaciones de temperatura en el baño son de $\pm 0.001^\circ\text{C}$, según veíamos en el apartado 2.1, podemos escribir que la variación de volumen registrada en el capilar de medida, ΔV_1 , debido a las fluctuaciones de temperatura es:

$$\begin{aligned} \Delta V_1 &= 35 \text{ cm}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ K} + 30 \text{ cm}^3 \cdot 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \\ \Delta V_1 &= 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (2.23)$$

en la expresión 2.23 hemos despreciado los efectos debidos a la dilatación del dilatómetro, ya que son 100 veces menores aproximadamente, y en ella el primer sumando corresponde a la expansión del líquido y el segundo a la del mercurio. Este ΔV_1 supone una variación de altura en el nivel de mercurio en el capilar de:

$$\Delta h = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 / S = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

como puede observarse esta variación en Δh es 10 veces mayor que la debida a las lecturas sucesivas que apuntábamos en D del apartado 2.2.5; por lo que habrá de tenerse en cuenta a la hora de determinar el error en v^E , de hecho, este es el factor determinante del cálculo. Así

$$\frac{\Delta(\Delta h)}{h} = \frac{3 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-4}}{0.3} = 0.01$$

para el primer punto, con lo que

$$\frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta V} = 0.01$$

$$y \quad \frac{\Delta v^E}{v^E} = 0.01$$

si v^E para el primer punto es, como hemos visto anteriormente, $0.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ tendremos

$$\Delta v^E = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Si ahora continuamos operando como en D del apartado 2.2.5, esto es, utilizando la ecuación 2.22, obtendremos

$$\frac{\Delta v^E}{v^E} = 8 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4} + \frac{10.3 \cdot 10^{-3}}{10} = 4 \cdot 10^{-3}$$

con lo que Δv^E para la décima adición será:

$$\Delta v^E = 0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Esto significa que teniendo en cuenta tanto los errores calculados en 2.2.5, como el efecto de la fluctuación de la temperatura en el baño, el error en la determinación de v^E será siempre inferior o igual a $0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Por otra parte, ya que para completar una medida son necesarias al menos dos diluciones, puede observarse como los resultados obtenidos en experiencias independientes muestran una concordancia superior a $0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; por lo que podemos concluir que nuestros resultados de v^E vienen afectados por un error máximo de $0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

C.-Influencia de las pérdidas de líquido en el vaciado del dilatómetro

Cuando se determina la masa total de líquido utilizado en la medida se comete un error sistemático debido a la pérdida de mezcla en las paredes de la célula E durante el pro-

ceso de desalojo por mercurio. Esta pérdida no es nunca superior a 0.02 gr, por lo que, tanto la fracción molar como el volumen de exceso calculados serán superiores a los valores reales en una cantidad que no va a ser nunca superior al 0.5 por mil de su valor. Por tanto este error va a ser despreciable frente al calculado en B de este apartado.

Como conclusión podemos decir que, una vez evaluadas todas las posibles fuentes de error que pueden influir sobre una medida, los valores obtenidos de volumen de exceso vienen afectados de un error que va a ser como máximo $\pm 0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

2.2.7.-Comprobación de la Técnica Experimental

Para comprobar el funcionamiento de la técnica dilatométrica utilizada se han realizado dos tipos de pruebas.

La primera ha tenido por objeto asegurar que no existen dilataciones ni compresiones al operar con la válvula; para ello se ha utilizado m-xileno como componente 1 y 2, a las variaciones de volumen observadas se les resta las que corresponden a la expansión que sufre el líquido al variar la presión que existe sobre él al pasar de los depósitos T a la célula de mezcla E. Las variaciones de volumen registradas una vez hecha esta corrección son siempre inferiores a $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$, las cuales pueden estar justificadas por las fluctuaciones de temperatura en el baño. Consecuentemente hemos considerado satisfactorio el funcionamiento de la válvula.

La segunda prueba ha sido la medida del volumen de exceso del sistema Benceno + Ciclohexano a 25°C, siguiendo la sugerencia hecha por Powell, Swinton⁵⁾ en 1968, de adoptar este sistema como sistema test para la comprobación de la técnica utilizada para la medida de volumen de exceso.

Hemos comparado nuestros resultados experimentales con los obtenidos de la ecuación de suavizado de Handa y Benson⁶⁾. Esta ecuación representa el volumen de exceso del sistema test medido con tres dilatómetros de dilución de diferentes características: dilatómetro con una válvula de grasa⁷⁾, con válvula de grasa pero operando a presión constante⁸⁾ y sin ninguna válvula de grasa⁹⁾.

El número total de puntos ajustados es 164; asignando a todos ellos el mismo peso estadístico se obtiene la ecuación:

$$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = x(1-x)(2.60360 - 0.09339(1-2x) + 0.04179(1-2x)^2) \quad (2.24)$$

con una desviación estandar $\sigma(V^E) = 0.0016 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

En esta ecuación x es la fracción molar de ciclohexano. En la figura 4 hemos representado nuestros resultados experimentales de V^E y, en trazo continuo, los obtenidos de la ecuación 2.24 frente a la fracción molar de benceno.

En la tabla 1 volvemos a mostrar nuestros resultados experimentales junto con las diferencias con respecto a la ecuación 2.24. A fracciones molares próximas a 0.5 las diferencias son del orden de 0.2%, aumentando estas diferencias a fracciones molares extremas, hasta llegar a un 2%.

FIGURA 4

o, Volúmenes de exceso experimentales v^E a 298.15 K frente a la fracción molar de Benceno, para el sistema Benceno + Ciclohexano. — Resultados obtenidos de la ecuación 2.24.

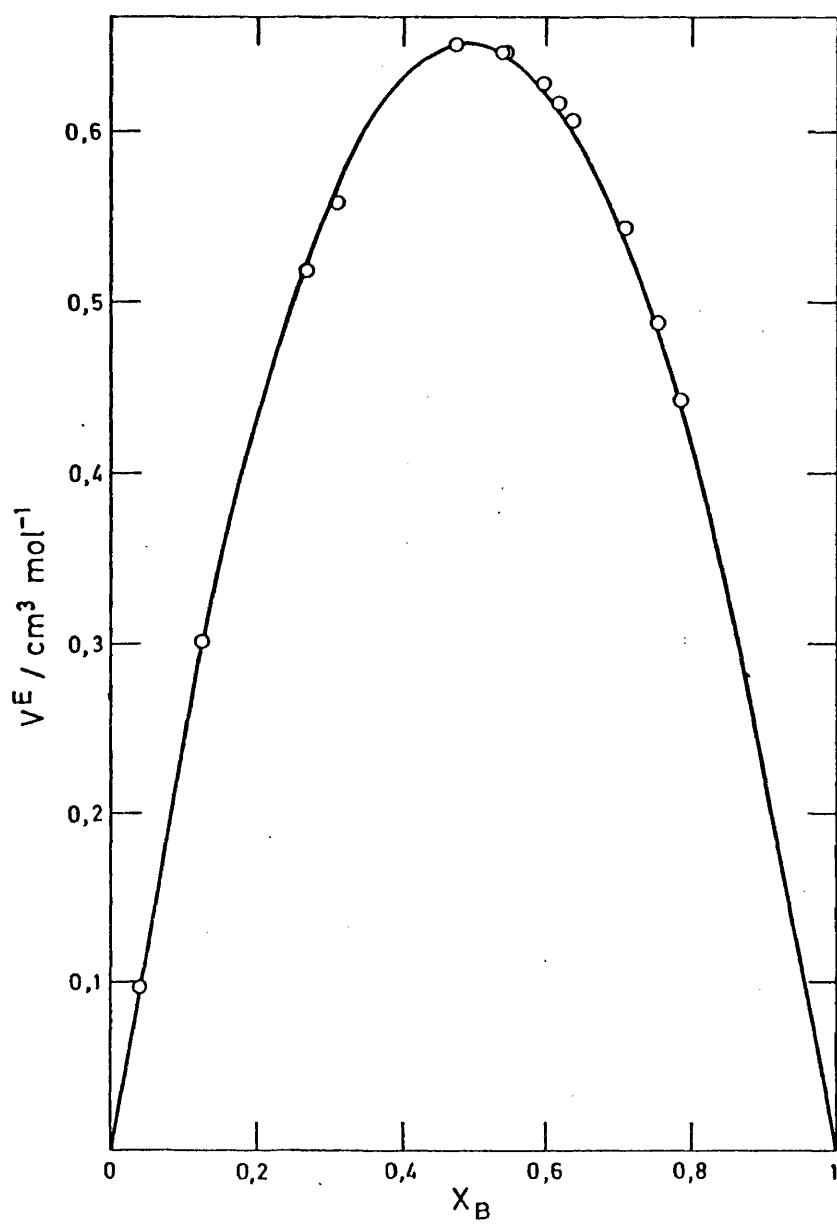


FIGURA 4

TABLA 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE V^E A 298.15 K PARA EL SISTEMA
BENCENO + CICLOHEXANO, DIFERENCIAS CON LOS VALORES OBTENI-
DOS DE LA ECUACION (2.24), ΔV^E .

| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | ΔV^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------|--|---|
| 0.0402 | 0.0986 | 0.007 |
| 0.1318 | 0.3022 | 0.007 |
| 0.2682 | 0.5220 | 0.000 |
| 0.3064 | 0.5593 | 0.004 |
| 0.4733 | 0.6496 | 0.002 |
| 0.5428 | 0.6479 | -0.002 |
| 0.5452 | 0.6466 | -0.002 |
| 0.5961 | 0.6293 | -0.006 |
| 0.6168 | 0.6181 | -0.006 |
| 0.6362 | 0.6070 | -0.008 |
| 0.7067 | 0.5448 | -0.011 |
| 0.7533 | 0.4887 | -0.011 |
| 0.7858 | 0.4429 | -0.010 |

2.3.-VARIACION DEL VOLUMEN DE EXCESO CON LA TEMPERATURA Y EXPANSIVIDADES

2.3.1.-Introducción

El procedimiento utilizado en la determinación del coeficiente de expansión térmica tanto de los componentes puros como de las mezclas está basado en el descrito por Orwoll y Flory¹⁰⁾ para compuestos puros; el cambio de volumen que experimenta el líquido debido a la variación de temperatura se determina a partir del peso de mercurio desplazado al dilatarse o contraerse dicho líquido.

Para realizar las medidas se utiliza un dilatómetro que contiene una cantidad conocida de componente puro o de mezcla previamente desgasificado. Para cada fracción molar se hace una medida independiente con lo que se evita la acumulación de errores.

A continuación se describirá el procedimiento de desgasificación y llenado de dilatómetros así como el de medida propiamente dicho.

2.3.2.-Llenado de ampollas y desgasificación

Como acabamos de señalar, para realizar este tipo de medidas es necesario conocer la cantidad exacta de sustancia adecuadamente desgasificada, sobre la que se realiza la medida.

El procedimiento de desgasificación utilizado ha sido el usado por Soto Mayor y Diaz Peña¹¹⁾ consistente en someter al líquido a repetidos procesos de congelación-evacuación a alto vacío-fusión hasta que, después de congelar, un ionizador no detecte trazas de

aire en el recipiente. Este es uno de los procedimientos más clásicos.

Para llevarlo a cabo se dispone de unas ampollas, construidas en vidrio Pirex, con capacidad para unos 7cm^3 aproximadamente, que como puede observarse en la figura 5, constan de una cabeza esmerilada de forma tronco-cónica (s), de un estrangulamiento (e) y de una zona de rotura (r) que es una región de la ampolla en que la pared es muy delgada.

Una vez limpia y seca la ampolla, se pesa hasta peso constante y luego se introduce en ella la sustancia a desgasificar y se acopla a una línea de vacío por medio de la cabeza esmerilada, s. El vacío en la línea se consigue mediante una bomba rotatoria de aceite de la casa Edwards, una difusora de aceite de la misma casa y una trampa enfriada con nitrógeno líquido.

Una vez conectada la ampolla a la línea de vacío se solidifica su contenido introduciéndola en nitrógeno líquido y se hace vacío abriendo la llave C de la figura 5. Cuando se comprueba la extracción total de aire, con un detector de vacío Chispor de la casa Millas, se cierra la llave C y se retira el nitrógeno líquido, dejando fundir la sustancia. Una vez que se completa la fusión, se vuelve a congelar con nitrógeno líquido y a hacer vacío, repitiendo otra vez el proceso. Cinco o seis ciclos suelen ser suficientes para completar una desgasificación.

Cuando termina la desgasificación, se congela otra vez el contenido de la ampolla y se cierra esta a la llama por el estrangulamiento e. Se recogen a continuación las dos partes y una vez limpias se pesan hasta peso constante. La diferencia entre este peso y el de la

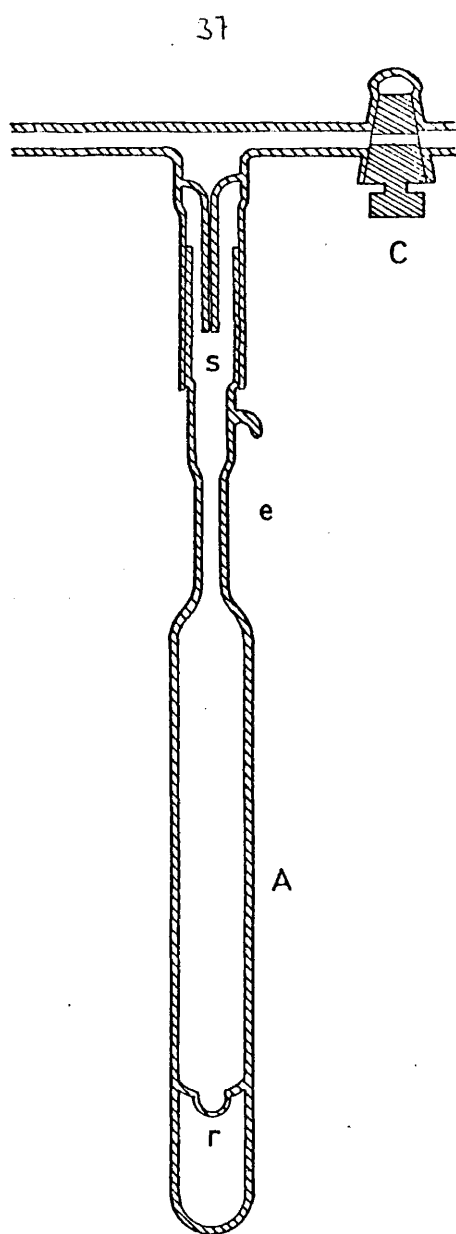


FIGURA 5

AMPOLLA

ampolla vacía nos indica cual es la cantidad de sustancia que esta contiene.

2.3.3.-Llenado de Dilatómetros

Los coeficientes de expansión térmica de los compuestos puros y de las mezclas se miden usando un dilatómetro construido en vidrio Pyrex, como el que se representa en la figura 6.

Consta, según se observa en la parte a de la figura, de un depósito B destinado a alojar la sustancia que se va a medir, con una capacidad de 8 cm^3 aproximadamente, y un tubo capilar que sale del depósito y termina en una junta plana de vidrio. Con objeto de homogeneizar las mezclas en el depósito B se coloca un alambre de acero en espiral que servirá como agitador.

El esquema de llenado del dilatómetro se muestra en la figura 7. La ampolla se suelda al dilatómetro mediante un tubo de vidrio, introduciendo previamente un imán en la zona V; este conjunto se acopla a la línea de vacío mediante un adaptador constituido por una cabeza troncocónica esmerilada, igual a la de las ampollas, unida a una junta plana de vidrio. Entre las dos juntas se coloca un aro de vitón y el cierre se completa con una pinza de acero inoxidable.

Una vez realizadas estas operaciones se hace vacío y, cuando se comprueba que no existe aire en el conjunto, se introduce mercurio en el dilatómetro haciendo una ligera sobrepresión en T, lo que hace que la columna de mercurio ascienda hasta desbordar la parte superior del tubo cayendo al dilatómetro. Para evitar que el mercurio que cae desde la parte superior se extienda por la línea de vacío y

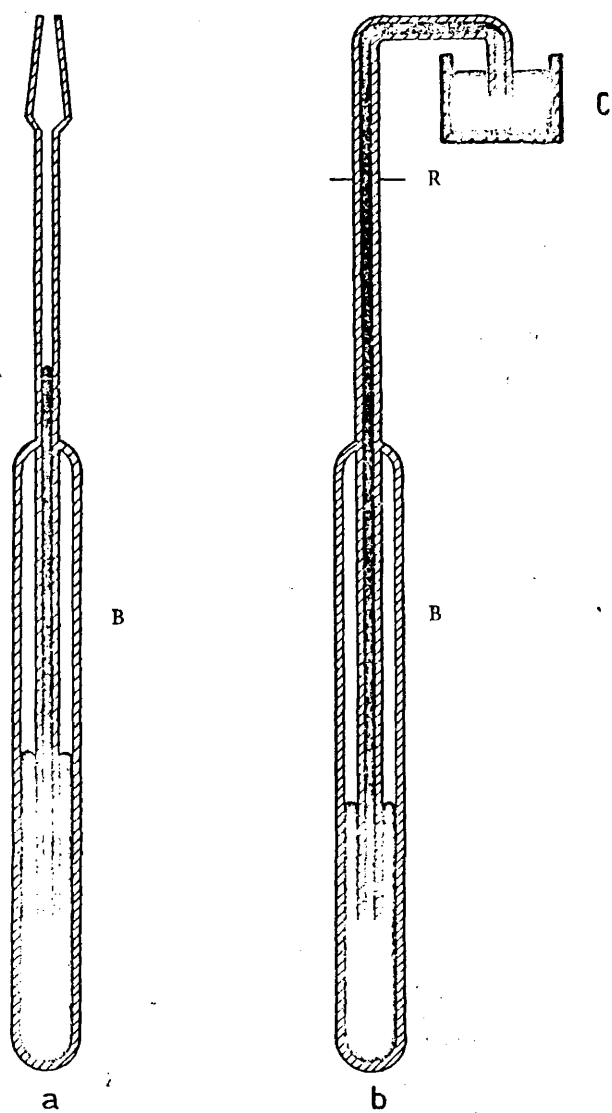


FIGURA 6

DILATOMETRO

40

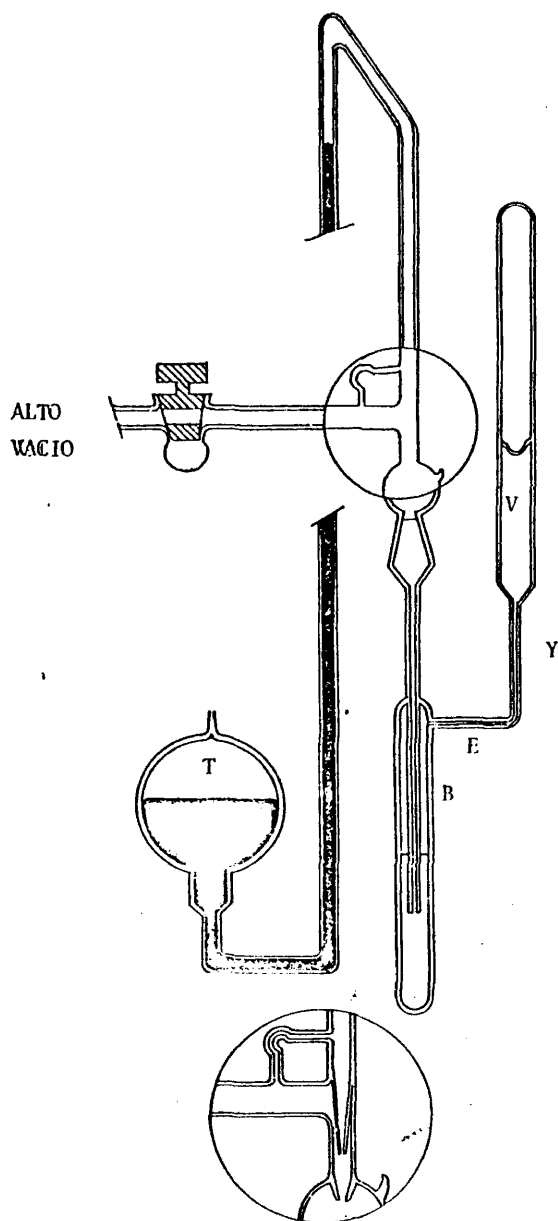


FIGURA 7

LLENADO DE DILATOMETROS

para que, además, este llegue limpio al dilatómetro, sin contaminarse con la grasa de los esmerilados, se ha dispuesto un sistema de tubos capilares cuyo detalle se muestra en la figura 7. Es necesario añadir la cantidad suficiente de mercurio para que el extremo del capilar quede completamente tapado por él y pueda así ejercer su función de cierre.

El mercurio que está en el dilatómetro se congela con nitrógeno líquido; de esta manera, el extremo inferior del capilar queda cerrado. Mediante el imán situado en la zona V y con ayuda de otro imán exterior se rompe la ampolla por la zona de rotura, de forma que el líquido contenido en ella pasa al dilatómetro. Para que todo el líquido condense en la zona fría se calienta la ampolla suavemente a la llama de un soplete.

Para el caso de mezclas se sueldan dos ampollas al tubo Y en lugar de una y se opera igualmente con la segunda.

Cuando todo el líquido se encuentra congelado en el depósito se cierra el dilatómetro a la llama del soplete por la zona E y se añade mercurio, de la forma antes indicada, hasta completar el volumen del dilatómetro. Después se retira el nitrógeno líquido, se aísla el sistema del vacío y se deja fundir el contenido del depósito a la temperatura ambiente. Una vez que se han fundido completamente las sustancias y el mercurio contenidos en el dilatómetro se retira este de la línea de vacío y, mediante un imán, se mueve el agitador incluido en el depósito hasta conseguir que la mezcla de las sustancias sea perfecta. Evidentemente, esto último no es necesario en el caso de una sola sustancia.

Una vez realizadas estas operaciones, se retira el adaptador utilizado para conectar el dilatómetro a la línea de vacío y se sustituye por un tubo capilar de 0.03 mm de diámetro interior doblemente acodado terminado en una junta plana de vidrio. Entre las juntas se coloca un aro de vitón y el cierre se consigue con una pieza de acero inoxidable, representada en la figura 8, que puede unir a presión ambas juntas planas. Un esquema del dilatómetro así montado se encuentra en la parte b de la figura 6.

A fin de que el mercurio llene por completo el capilar se coloca el dilatómetro en un baño de agua caliente y, cuando caen las primeras gotas de mercurio por el extremo del capilar, se introduce éste en un vaso que contiene mercurio y se retira el conjunto del baño dejándolo enfriar hasta la temperatura ambiente, cuidando de que el capilar quede uniformemente lleno de mercurio. Con esto el dilatómetro está preparado para la medida.

2.3.4.-Procedimiento de Medida

La medida se lleva a cabo para todos los sistemas a la vez, esto es unas doce mezclas de distintas fracciones molares; cada una de estas mezclas está contenida en un dilatómetro, preparado según se ha descrito en los apartados anteriores. Estos dilatómetros se colocan sobre un soporte metálico como el representado en la figura 9, y se introducen los extremos de sus capilares en unas cubetas, construidas en vidrio Pyrex, de 2.5 cm de altura y 2 cm de diámetro interior, que contienen la cantidad necesaria de mercurio para cubrir el extremo del capilar. De esta forma, se asegu-

43

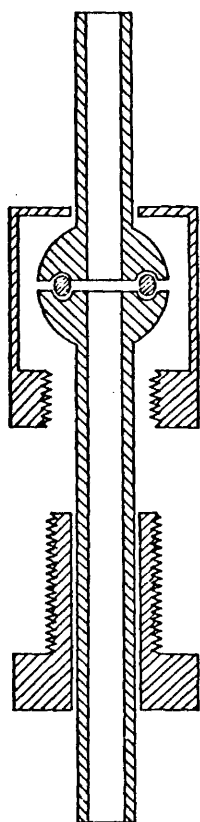


FIGURA 8

SISTEMA DE CIERRE DE LOS DILATOMETROS

ra la posibilidad de flujo de mercurio en los dos sentidos (entrada y salida del dilatómetro). Las cubetas han sido pesadas vacías previamente.

El soporte con los dilatómetros se introduce en el termostato, que se mantiene a una temperatura de 25°C aproximadamente (esta va a ser para nosotros la temperatura de referencia). Cuando la termostatación es completa se procede a la primera medida. Las cubetas que contienen mercurio se retiran de los dilatómetros, colocándose otras vacías en su lugar, en previsión de accidentales fluctuaciones de temperatura, y se pesan hasta peso constante, colocándose después en sus respectivos dilatómetros.

Se procede a variar la temperatura y se repite la operación tantas veces como sea necesario para cubrir el rango de temperaturas deseadas. Normalmente se hacen 6 medidas entre 25 y 50°C con un intervalo de 5°C entre ellas. La variación de peso de mercurio en las cubetas al ir variando la temperatura está relacionada con la dilatación o contracción del líquido problema y nos permite calcular como varía el volumen de cada mezcla con la temperatura.

Terminadas las medidas se retiran las cubetas y se sacan los dilatómetros del baño. Estos se cortan por la zona en que se cerraron a la llama, vaciando su contenido en unos pesasustancias adecuados y pesando el mercurio contenido, con lo que se obtiene el último dato necesario para la evaluación de la magnitud en estudio.

45

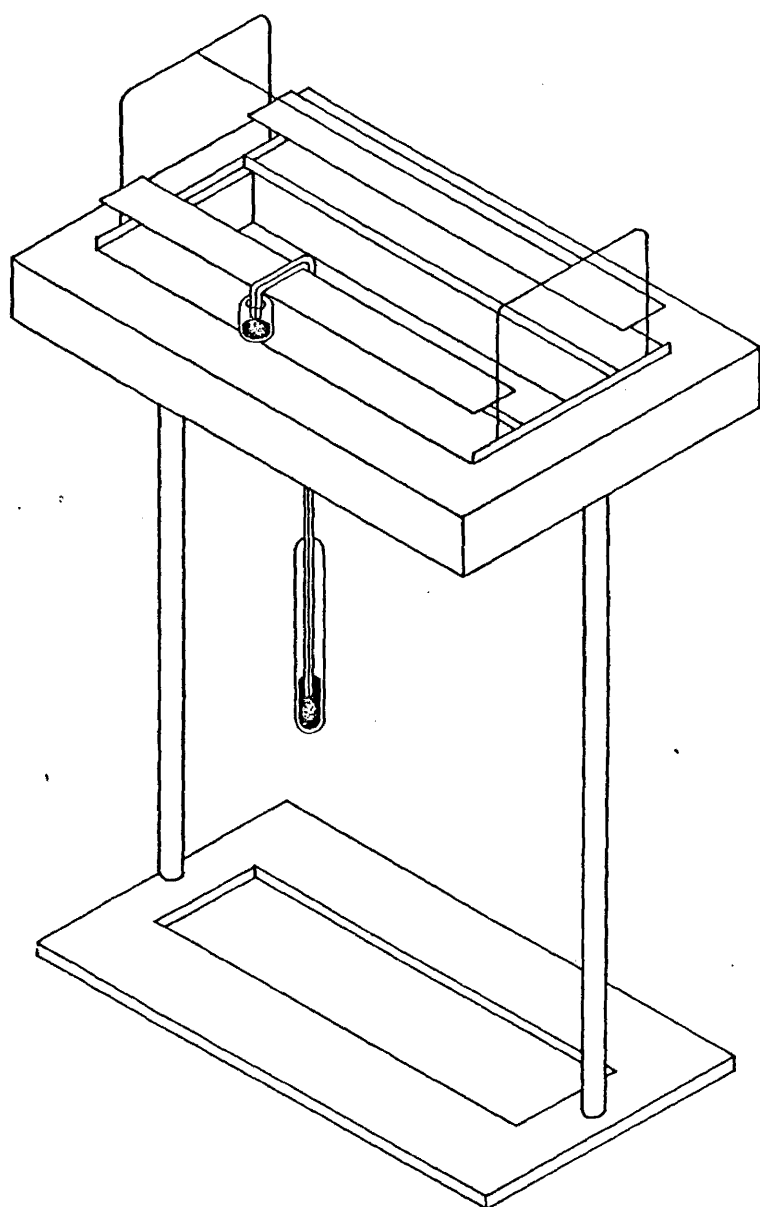


FIGURA 9

SOPORTE DE LOS DILATOMETROS

2.3.5.-Cálculo de Expansividades y de la Variación del Volumen de Exceso con la Temperatura

A.-Cálculo de la Fracción Molar

Para la determinación de la fracción molar se ha calculado el peso de sustancia contenido en la ampolla haciendo la reducción de pesadas al vacío. La expresión que se obtiene teniendo en cuenta el empuje del aire es

$$m = (w_2 - w_1) \left(1 - \frac{\sigma_a}{\rho_w}\right) + V_i \sigma_a \quad (2.25)$$

donde

m es el peso del líquido que contiene la ampolla

w_1 son las pesas que equilibran la ampolla vacía

w_2 son las pesas que equilibran la ampolla llena

ρ_w es la densidad de las pesas

σ_a es la densidad del aire a la presión y temperatura a la que se realiza la pesada.

V_i es el volumen interno de la ampolla.

Para la densidad de las pesas de la balanza se ha utilizado el valor de 8.4 gr cm^{-3} dado por la casa Mettler; como densidad del aire se ha tomado $0.00111 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$, valor medio en Madrid a 25°C y 710 mm de Hg según el Instituto Nacional de Meteorología de la Ciudad Universitaria de Madrid; el volumen interno de la ampolla se ha estimado a partir de sus características geométricas.

A partir de la ecuación 2.25 se obtienen m_1 y m_2 que son los pesos corregidos de los componentes 1 y 2; si PM_1 y PM_2 son sus respectivos pesos moleculares la fracción molar de cada componente se calcula como:

$$x_1 = \frac{m_1/PM_1}{m_2/PM_2 + m_1/PM_1} \quad (2.26)$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (2.27)$$

B.-Cálculo de $(\partial v/\partial T)_p$

El valor de $(\partial v/\partial T)_p$ se calcula a partir de los resultados experimentales de la variación de la masa de mercurio contenida en las cubetas al ir variando la temperatura. Esta variación es debida a las variaciones de volumen experimentadas por el líquido, por el mercurio y por el dilatómetro mismo.

Llamemos V_D^R al volumen del dilatómetro hasta una marca de referencia en el mismo (que hacemos coincidir con el nivel de agua en el termostato), V_L al volumen del líquido estudiado y V_{Hg}^R al volumen ocupado por el mercurio en el dilatómetro hasta la marca de referencia. Para una temperatura T se puede escribir

$$V_D^R(T) = V_L(T) + V_{Hg}^R(T) \quad (2.28)$$

y por tanto

$$V_L(T) = V_D^R(T) - V_{Hg}^R(T) = V_D^R(T_0) + V_D^R(T_0)\alpha_D\Delta T - V_{Hg}^R(T) \quad (2.29)$$

donde T_0 es la temperatura que tomamos como referencia (25°C), ΔT es el incremento de temperatura con respecto a T_0 y α_D es el coeficiente de expansión térmica del vidrio Pyrex cuyo valor es ³⁾ $2.9 \cdot 10^{-6}$ grado⁻¹.

En la expresión 2.29 $V_D^R(T_0)$ se calcula según la ecuación

$$V_D^R(T_0) = \frac{M_{\text{Hg}}^1 - M_{\text{Hg}}^2(T_0) - M_{\text{Hg}}^3(T_0)}{\rho_{\text{Hg}}(T_0)} + V_L(T_0) \quad (2.30)$$

donde M_{Hg}^1 es la masa total de mercurio que interviene en la medida, calculada sumando a la masa final de mercurio en el dilatómetro la masa de mercurio contenida en la cubeta después de la última medida; M_{Hg}^2 es la masa de mercurio en la parte del capilar situada fuera del baño termostático, que se obtiene para cada temperatura utilizando la ecuación

$$M_{\text{Hg}}^2(T) = V_C^{25} (1 + \alpha_D \Delta T') \rho_{\text{Hg}}(T') \quad (2.31)$$

en la que V_C^{25} es el volumen del capilar fuera del baño a 25°C y se calcula geométricamente y $\Delta T'$ es el incremento de temperatura con respecto a T_0 en el entorno del capilar, que se ha obtenido midiendo la temperatura en esa zona para las distintas temperaturas del baño; $M_{\text{Hg}}^3(T)$ es la masa de mercurio contenida en la cubeta a cada temperatura; finalmente $V_L(T_0)$ es el volumen del líquido contenido en el dilatómetro a la temperatura T_0 .

La densidad del mercurio a la temperatura T_0 se ha calculado utilizando la expresión¹³⁾:

$$\rho_{\text{Hg}}(T) = 13.5951 / (1 + 1.81456 \cdot 10^{-4} T + 9.205 \cdot 10^{-9} T^2 + 6.608 \cdot 10^{-12} T^3 + 6.732 \cdot 10^{-14} T^4) \text{ gr/cm}^3 \quad (2.32)$$

expresión que utilizaremos en adelante para obtener la densidad del mercurio a cualquier temperatura.

Sustituyendo la ecuación 2.30 en 2.29 tendremos

$$V_L(T) = \frac{M_{Hg}^1 - M_{Hg}^2(T_0) - M_{Hg}^3(T_0)}{\rho_{Hg}(T_0)} + V_L(T_0) + V_D^R(T_0)\alpha_D\Delta T - V_{Hg}^R(T) \quad (2.33)$$

y como lo que nos interesa conocer es la variación del volumen del líquido al ir variando la temperatura, $\Delta V_L(T)$, obtendremos

$$\Delta V_L(T) = \frac{M_{Hg}^1 - M_{Hg}^2(T_0) - M_{Hg}^3(T_0)}{\rho_{Hg}(T_0)} + V_D^R(T_0)\alpha_D\Delta T - V_{Hg}^R(T) \quad (2.34)$$

Para el cálculo de V_{Hg}^R , que es lo que nos falta de la ecuación 2.33, utilizamos la expresión

$$V_{Hg}^R = \frac{M_{Hg}^1 - M_{Hg}^2(T) - M_{Hg}^3(T)}{\rho_{Hg}(T)} \quad (2.35)$$

con lo que la ecuación 2.34 la podemos escribir como:

$$\Delta V_L(T) = M_{Hg}^1(1/\rho_{Hg}(T_0) - 1/\rho_{Hg}(T)) + (M_{Hg}^2(T)/\rho_{Hg}(T) - M_{Hg}^2(T_0)/\rho_{Hg}(T_0)) + (M_{Hg}^3(T)/\rho_{Hg}(T) - M_{Hg}^3(T_0)/\rho_{Hg}(T_0)) + V_D^R(T_0)\alpha_D\Delta T \quad (2.36)$$

La ecuación 2.36 nos permite evaluar la variación de volumen que experimenta el líquido contenido en el dilatómetro al variar la temperatura, con respecto a T_0 . Conocidos estos $\Delta V_L(T)$ y el número de moles de mezcla presentes en cada medida se determinan los incrementos de volumen por mol de mezcla, $\Delta v_L(T)$.

Estos incrementos se ajustan a un polinomio de segundo grado en la temperatura, obteniéndose ecuaciones de la forma

$$\Delta v_L = A_0 + A_1T + A_2T^2 \quad (2.37)$$

siendo T la temperatura en grados centígrados. Y finalmente, para calcular $(\partial v_L / \partial T)_p$ se deriva la ecuación 2.37 con respecto a la temperatura, obteniéndose

$$(\partial v_L / \partial T)_p = A_1 + 2 \cdot A_2 T \quad (2.38)$$

Obtendremos una ecuación como esta para cada componente puro y para cada una de las mezclas medidas.

C.-Cálculo de $(\partial v^E / \partial T)_p$

El volumen de exceso molar de una mezcla binaria se define como

$$v^E = v - x_1 v_1 - x_2 v_2 \quad (2.39)$$

siendo v_1 y v_2 los volúmenes molares de los componentes 1 y 2 respectivamente y v el volumen molar de la mezcla.

Derivando la expresión 2.39 con respecto a la temperatura se obtiene

$$(\partial v^E / \partial T)_p = (\partial v / \partial T)_p - x_1 (\partial v_1 / \partial T)_p - x_2 (\partial v_2 / \partial T)_p \quad (2.40)$$

Por tanto, conocidos $(\partial v / \partial T)_p$ para los compuestos puros y para las mezclas de diferentes fracciones molares, el cálculo de $(\partial v^E / \partial T)_p$ para esas mezclas se reduce a la sustitución de dichos valores en la ecuación 2.40.

Para obtener $(\partial v^E / \partial T)_p$ para todo el rango de fracciones molares de mezcla de una manera sistemática será necesario, sin embargo, realizar los cálculos que se detallan a continuación.

Una vez conocidos los coeficientes de la ecuación 2.37, es posible calcular, para cada mezcla estudiada, $(\partial v_L / \partial T)_p$ a cual-

quier temperatura entre 25 y 50°C utilizando la ecuación 2.38. En primer lugar fijaremos una temperatura y obtendremos para ella $(\partial v_L / \partial T)_p$ para cada fracción molar de mezcla medida experimentalmente; entonces ajustaremos los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ calculados frente a la fracción molar, x , a una ecuación del tipo

$$(\partial v_L / \partial T)_p = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 \quad (2.41)$$

Para cada uno de los sistemas medidos se obtienen seis ecuaciones como la 2.41, correspondientes a seis temperaturas fijadas. Haciendo uso de estas ecuaciones obtendremos para una fracción molar fija seis valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$, uno para cada una de las temperaturas; los cuales ajustaremos a ecuaciones del tipo

$$(\partial v_L / \partial T)_p = A_0 + A_1 T \quad (2.42)$$

obtendremos tantas ecuaciones como valores hayamos dado a x . Nosotros hemos obtenido una para cada fracción molar redondeada. Para cada una de éstas, podemos calcular ahora $(\partial v^E / \partial T)_p$ sin más que sustituir en la ecuación 2.40 la ecuación 2.42 obtenida para cada fracción molar, incluyendo las de los componentes puros. Las ecuaciones obtenidas serán de la forma

$$(\partial v^E / \partial T)_p = B_0 + B_1 T \quad (2.43)$$

Para todos los ajustes realizados se ha utilizado el criterio de los mínimos cuadrados.

D.-Cálculo de V^E a distintas temperaturas

Una vez conocida la función de la temperatura $(\partial v^E / \partial T)_p$ para cada fracción molar, el volumen de exceso para esa fracción mo-

lar a una temperatura entre 25 y 50°C se podrá evaluar integrando esa función y conociendo, además, el volumen de exceso a una temperatura de referencia que es 25°C en nuestro caso. Esto es

$$v_T^E = v_{25}^E + \int_{25}^T (B_0 + B_1 T) dT \quad (2.44)$$

E.-Cálculo de α

El coeficiente de expansión térmica, α , viene definido por la expresión

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v_L}{\partial T} \right)_p \quad (2.45)$$

En esta expresión $(\partial v_L / \partial T)_p$ se evalúa tal como se indica en las secciones B y C de este apartado y el volumen molar de la mezcla se obtiene como

$$v = v_1 x_1 + v_2 x_2 + v^E \quad (2.46)$$

donde todos los volúmenes son a 25°C. El cálculo del volumen molar de la mezcla a otras temperaturas se obtiene integrando la expresión de $(\partial v_L / \partial T)_p$ obtenida para cada fracción molar.

2.3.6.-Estimación del Error

A.-Error en la fracción molar

Utilizando la teoría de errores, la expresión que se obtiene para el error relativo en la fracción molar es

$$\Delta x_1 / x_1 = \Delta m_1 / m_1 + (\Delta m_1 / PM_1 + \Delta m_2 / PM_2) / (m_1 / PM_1 + m_2 / PM_2) \quad (2.47)$$

donde se han supuesto despreciables los errores relativos en los datos de los pesos moleculares frente a los cometidos en la de-

terminación del peso del líquido contenido en la ampolla, m_1 y m_2 , los cuales se han determinado por diferencias de pesada en una balanza Mettler que aprecia 0.00005 gr; por tanto los errores absolutos cometidos en esta determinación han sido de 0.0001 gramos. Suponiendo que en los casos más desfavorables m_1 y m_2 son del orden de 1 gr se puede estimar que el error en la determinación de las fracciones molares es

$$\Delta x_1/x_1 < 2/10000$$

B.- Error en la determinación de ΔV_L

El peso de mercurio contenido en las cubetas se ha determinado utilizando la misma balanza que para la determinación de peso de líquido contenido en la ampolla; sin embargo, el peso de mercurio contenido en los dilatómetros se ha obtenido en una balanza que aprecia 0.0001 gr, con lo que, en este caso, el error absoluto cometido al obtener este dato es de 0.0002 gr.

La densidad del mercurio la conocemos con un error de $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ gr/cm³; las lecturas de temperatura las realizamos con un termómetro que aprecia 0.01°C y las fluctuaciones de temperatura en el baño recordemos que, tal como vimos en la sección 2.1, no son nunca superiores a 0.001°C.

Con estos datos podemos ahora hacer una estimación del error cometido en la determinación de ΔV_L . Este error, si hemos utilizado la ecuación 2.36 para la determinación de ΔV_L , será la suma de los errores cometidos en cada uno de los sumandos de dicha expresión. Para el primero de ellos que, para mayor comodidad, llamaremos A, se obtiene

$$\Delta A/A = (\Delta M_1/M_1) + (2\Delta\rho_{\text{Hg}}(\rho_{\text{Hg}}(T_0)))^{-2} (1/\rho_{\text{Hg}}(T_0) - 1/\rho_{\text{Hg}}(T))^{-1}$$

(2.48)

$$\Delta A/A < 8 \cdot 10^{-3}$$

con lo que

$$\Delta A < 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$$

El segundo sumando, B, en la ecuación 2.36 es simplemente una corrección cuya influencia en el cálculo va a ser mínima. Su error será, por tanto, despreciable..

Al tercer sumando lo llamaremos C y su error absoluto será

$$\Delta C = (2M_3(T)/\rho_{\text{Hg}}(T)) (\Delta M_3(T)/M_3(T) + \Delta\rho_{\text{Hg}}(T)/\rho_{\text{Hg}}(T))$$

(2.49)

Tomando como valor promedio de $M_3(T)$ 35 gr, se obtiene

$$\Delta C = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$$

Finalmente, el error absoluto en el último sumando, D, lo calcularemos como

$$\Delta D = (\Delta V_D^R(T_0)/V_D^R(T_0) + \Delta\alpha_D/\alpha_D + \Delta(\Delta T)/\Delta T) V_D^R(T_0) \alpha_D \Delta T$$

(2.50)

V_D^R es del orden de 10 cm^3 y su error relativo, calculado haciendo uso de la ecuación (2.30), resulta ser

$$\Delta V_D^R < 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$$

si $\Delta\alpha/\alpha = 1 \cdot 10^{-2}$ y $\Delta(\Delta T)/\Delta T = 3.5 \cdot 10^{-5}$ para el caso de $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ se obtiene para ΔD el valor de

$$\Delta D = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$$

y, por lo tanto, el error absoluto en la determinación de ΔV_L será

$$\Delta(\Delta V_L) = 1.10^{-4} \text{ cm}^3$$

Antes de calcular el error absoluto en el incremento de volumen de líquido molar vamos a ver la influencia que sobre la medida tienen las fluctuaciones de temperatura en el baño. Llamando $\Delta V'_L$ a la variación de volumen registrada debido a estas fluctuaciones, tendremos

$$\Delta V'_L = (1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 5 + 1.10^{-3} \cdot 5 + 9.9 \cdot 10^{-6} \cdot 10) = 6.10^{-6} \text{ cm}^3$$

donde el primer término se refiere al mercurio contenido en el dilatómetro, el segundo al líquido y el tercero al dilatómetro mismo. Como puede observarse $\Delta V'_L$ tiene un valor despreciable frente al valor de $\Delta(\Delta V_L)$ de 1.10^{-4} cm^3 calculado. Por tanto podemos concluir que, una vez analizadas las posibles fuentes de error que pueden actuar sobre una medida, este no va a ser superior a 1.10^{-4} cm^3 .

Para calcular ahora el error absoluto en Δv_L (variación del volumen del líquido por mol de mezcla) hay que tener en cuenta que, el error relativo cometido en la determinación del número total de moles de mezcla es, al menos, un orden de magnitud menor que el obtenido para ΔV_L , por lo tanto podremos escribir

$$\Delta v_L = \Delta V_L / n_T = 1.10^{-4} / .04 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Con esto podemos concluir que el error cometido en la determinación de Δv_L , debido a las diversas operaciones de pesada realizadas durante la medida, a la precisión con que conocemos

α_D y ρ_{Hg} , a la medida de ΔT y a las posibles fluctuaciones de temperatura en el baño que pueden ocurrir durante una medida, no va a ser superior a $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

C.-Error en la determinación de $(\partial v_L / \partial T)_p$

En la sección anterior se estimó el error experimental cometido en la determinación de Δv_L . Puesto que la magnitud que nos interesa es la variación de volumen del líquido con respecto a la temperatura, será preciso evaluar el error en la derivada. Aunque el problema no ha sido tratado apenas en la bibliografía, dado que la función empírica que relaciona el incremento de volumen sufrido por la mezcla con la temperatura es conocida, y que se ha podido estimar el error de los coeficientes de la función por medio del método de mínimos cuadrados, es posible estimar el error en la derivada mediante la siguiente aproximación¹³⁾.

Sea la función

$$\Delta v_L = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (2.51)$$

Esta función se determina experimentalmente con un cierto error

$$\Delta v_L^* = (A_0 + \Delta A_0) + (A_1 + \Delta A_1)T + (A_2 + \Delta A_2)T^2 \quad (2.52)$$

El tratamiento realizado es válido para el caso en que la variable independiente se conoce con un error despreciable frente al de la variable dependiente.

El error en la derivada vendrá dado por la diferencia entre las funciones obtenidas al derivar las expresiones 2.51

y 2.52 .

$$(\partial v_L / \partial T)_p = A_1 + 2A_2 T \quad (2.53)$$

$$(\partial v_L^* / \partial T)_p = (A_1 + \Delta A_1) + 2T(A_2 + \Delta A_2) \quad (2.54)$$

$$\Delta(\partial v_L / \partial T)_p = \Delta A_1 + 2T\Delta A_2 \quad (2.55)$$

Los errores absolutos en los coeficientes se han estimado a partir de los resultados de ajustes por el método de mínimos cuadrados, realizados mediante un programa de cálculo (BMDP5R), del que se hablará en el apartado 3.2.1.

Como puede observarse el error aumenta en valor absoluto cuando lo hace T .

Dado que los valores de ΔA_1 son del orden de $1 \cdot 10^{-3}$ y ΔA_2 de $2 \cdot 10^{-5}$, el valor de $\Delta(\partial v_L / \partial T)_p$ puede variar entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$, a 25°C , y $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$, a 50°C , lo que supone un error relativo inferior al 2% en la determinación de $(\partial v_L / \partial T)_p$.

Si se analiza el significado de los errores standard de los coeficientes en un ajuste por mínimos cuadrados, se encuentra que, éstos nos proporcionan el intervalo de confianza en el que deben encontrarse los puntos experimentales si la función de ajuste escogida es la adecuada. Puede observarse que, el intervalo de confianza que se obtiene es bastante más ancho que el requerido para que todos los puntos experimentales, con sus cotas de error, queden incluidos. Por otra parte, cuando se repite un experimento un número suficiente de veces (hasta 5), en las mismas condiciones, se encuentra que la dispersión obtenida para el valor de $(\partial v_L / \partial T)_p$ es siempre menor que el 1%.

Además, los resultados que se han podido contrastar con la bibliografía presentan diferencias con éstos nunca superiores al 1%.

De lo hasta ahora expuesto, podemos concluir que el cálculo del error estadístico proporciona una cota de error superior a la demostrada por la experiencia, por lo que, admitiremos que el error en la determinación de $(\partial v_L / \partial T)_p$ no es superior al 1%.

Para estimar el error en α acudiremos a la expresión 2.45, de la que se obtiene

$$\Delta\alpha/\alpha = \Delta(\partial v_L / \partial T)_p / (\partial v_L / \partial T)_p + \Delta v_L / v_L \quad (2.56)$$

donde el error relativo en el volumen molar es despreciable frente al primer término de la ecuación, por lo que

$$\Delta\alpha/\alpha < 1/100$$

Finalmente, de la expresión 2.40 se obtiene que el error absoluto en $(\partial v^E / \partial T)_p$ es

$$\Delta(\partial v^E / \partial T)_p \approx 2(\partial v_L / \partial T)_p \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$$

ya que los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ son del orden de $0.150 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Núñez Delgado. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1973.
- 2.- M. Diaz Peña, J. Núñez Delgado. *An. Quím.* 1977, 73, 24.
- 3.- D.J. Stookey, H.M. Sallak, B.D. Smith. *J. Chem. Thermodynamics*. 1973, 5, 741.
- 4.- "Handbook of Chemistry and Physics". 39 edición. 1975.
- 5.- R.J. Powell, F.L. Swinton. *J. Chem Eng. Data*. 1968, 13, 260.
- 6.- Y.P. Handa, G.C. Benson. *Fluid Phase Equilibria*. 1979, 3, 185.
- 7.- R.H. Stokes, B.J. Levien, K.N. Marsh. *J. Chem. Thermodynamics*. 1970, 2, 43.
- 8.- R. Tanako, O. Kiyohara, P.J. D'Arcy, G.C. Benson. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 2262.
- 9.- M.H. Kumaran, M.L. McGlashan. *J. Chem. Thermodynamics*. 1977, 9, 259.
- 10.- R.A. Orwoll, P.J. Flory. *J. Amer. Chem. Soc.* 1967, 89, 6814.
- 11.- M. Diaz Peña, C.P. Sotomayor. *An. Quím.* 1971, 67, 233.
- 12.- "International Critical Tables". McGraw Hill. 1977.
- 13.- V.P. Spiridonov, A.A. Lopatkin. "Tratamiento Matemático de Datos Físicoquímicos". Editorial MIR. Moscú. 1972.

60

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.-SUSTANCIAS EMPLEADAS

Los n-alcanos utilizados han sido todos de la casa Fluka tipo "purum" excepto el n-hexano que ha sido de la casa Merck tipo "para espectroscopía".

Los tres xilenos han sido de la casa Carlo Erba, tipo R.P.E.

El benceno de la misma casa tipo "para espectrofotometría".

El ciclohexano ha sido de la casa Merck tipo "para análisis".

Todos los hidrocarburos se han secado con sodio (Merck "puriss") y se han utilizado sin posterior purificación.

La pureza de todos los compuestos se ha comprobado mediante análisis por cromatografía de gases y medida de su densidad a 25°C, y para algunos también se ha realizado la medida de su índice de refracción a 30°C. La pureza obtenida por cromatografía ha sido superior al 99.6% en todos los casos, lo cual justifica el empleo de las sustancias comerciales sin purificación. Las densidades obtenidas experimentalmente se comparan en la tabla 2 con los valores bibliográficos^{1,2)}.

Por último, señalaremos el procedimiento seguido para purificar el mercurio que hemos utilizado en nuestras medidas. Ha consistido en lavarlo con metanol, ácido nítrico al 10% y agua. Una vez seco se ha bidestilado a presión reducida.

El aspecto de la superficie del mercurio ha sido utilizada como una indicación de su pureza, ya que la presencia de otros metales a una concentración de una parte en 10 millones de mercurio puede detectarse por la pérdida de la apariencia de espejo de su superficie³⁾.

TABLA 2

DENSIDADES, ρ , DE LOS COMPUESTOS PUROS A 298.15 K

| Compuesto | $\rho/\text{gr.cm}^{-3}$ | |
|---------------|--------------------------|-----------------------|
| | Este trabajo | Bibliografía |
| Benceno | 0.87368 | 0.87370 ¹⁾ |
| Ciclohexano | 0.77401 | 0.77390 ¹⁾ |
| p-Xileno | 0.85673 | 0.85666 ²⁾ |
| o-Xileno | 0.87505 | 0.87583 ²⁾ |
| Tolueno | 0.86226 | 0.86220 ²⁾ |
| n-Hexano | 0.65479 | 0.65481 ²⁾ |
| n-Octano | 0.69862 | 0.69849 ¹⁾ |
| n-Decano | 0.72645 | 0.72625 ¹⁾ |
| n-Dodecano | 0.74537 | 0.74516 ¹⁾ |
| n-Tetradecano | 0.75919 | 0.75930 ¹⁾ |
| n-Hexadecano | 0.76994 | 0.77001 ¹⁾ |
| m-Xileno | 0.85999 | 0.86000 ²⁾ |

3.2.-VOLUMEN DE EXCESO

3.2.1.-Ecuaciones de Ajuste de los resultados Experimentales

La ecuación más ampliamente utilizada para ajustar los resultados experimentales de volumen de exceso como función de la fracción molar es:

$$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = x(1-x)\sum A_i(2x-1)^i \quad (3.1)$$

siendo x la fracción molar del componente que denominaremos 1.

La forma de esta ecuación fue sugerida, en principio, por Guggenheim⁴⁾ para ajustar la energía libre de Gibbs de exceso; mas adelante Redlich y Kister⁵⁾ demostraron que esta ecuación podía ser utilizada para representar muchos sistemas multicomponentes y ya Scatchard⁶⁾ la utilizó para ajustar datos de volumen de exceso.

La forma de la función se justifica de una manera sencilla teniendo en cuenta los dos siguientes puntos:

- a) El factor $x(1-x)$ debe aparecer en cada término ya que $V^E=0$ cuando $x=1$ y $x=0$.
- b) La variable independiente de la función debe ser de algún modo simétrica con respecto a los dos componentes. La variable más simple de este tipo es $2x-1$, la cual sólo cambia su signo cuando se intercambian los componentes.

Los valores de los coeficientes, A_i , se determinan generalmente por el procedimiento de los mínimos cuadrados, dando a todos los valores de V^E el mismo peso estadístico, a no ser que las condiciones experimentales justifiquen lo contrario. La elección del grado del ajuste depende del criterio personal. En general la desviación

estandar de V^E , definida como:

$$\sigma/\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = \left(\frac{\sum_{i=1}^m (V^E(\text{observado}) - V^E(\text{ajuste}))^2}{m - n} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde m es el número de puntos, se usa para encontrar el mínimo número de coeficientes necesarios para una adecuada representación de los resultados experimentales.

Los coeficientes de la ecuación 3.1 se pueden determinar también ajustando $V^E/x(1-x)$ en lugar de V^E , asignando también el mismo peso estadístico a todos los puntos, esto es:

$$\frac{V^E}{x(1-x)} (\text{cm}^3\text{mol}^{-1}) = \sum_{i=0}^n A_i (2x-1)^i \quad (3.1')$$

Esto es equivalente a hacer el ajuste 3.1 dando un peso de $(x(1-x))^{-2}$ a cada valor de V^E y de esta manera favorecer los puntos de las regiones diluidas⁷⁾.

Existen otras funciones capaces de representar los resultados experimentales pero, como las anteriores, son completamente empíricas y el escoger una u otra es, en general, una cuestión de preferencia personal.

Nosotros hemos utilizado la ecuación 3.1', ajustando $V^E/x(1-x)$ frente a $(2x-1)$. Para el cálculo de los coeficientes hemos utilizado el criterio de los mínimos cuadrados, empleando el paquete de programas B.M.D.P. (Contracción de Biomedical Computer Programs) de la Universidad de California (Health Sciences Computing Facility) que se encuentra en la biblioteca de programas del Centro de Cálculo de la Universidad Complutense de Madrid. El programa utilizado es el número 5 de la serie R (BMDP5R) que ajusta los datos experi-

mentales a un polinomio de grado k , siendo k cualquier número natural.

Junto con el valor de los coeficientes de la ecuación, A_i , el programa proporciona sus respectivos errores estandar, $\sigma(A_i)$, indicando además para la serie de puntos ajustada cuál es el grado óptimo del polinomio de ajuste.

3.2.2.-Resultados Experimentales de Volumen de Exceso a 298.15 K

A.-Sistemas Tolueno + n-Alcanos

Se ha determinado el volumen de exceso a 298.15 K de seis sistemas binarios constituidos por tolueno + un n-alcano como función de la fracción molar. Los alcanos medidos han sido: hexano, octano, decano, dodecano, tetradecano y hexadecano.

Estos resultados se han ajustado, como decíamos en el apartado anterior, a una ecuación del tipo:

$$V^E/x(1-x) = \sum_{i=0}^n A_i (2x-1)^i \quad (3.3)$$

donde x ha sido, en todos los casos la fracción molar de tolueno.

Los resultados experimentales se muestran en la tabla 3. En ella x es la fracción molar de tolueno, V^E es el volumen de exceso molar experimental y ΔV^E es la diferencia entre el V^E obtenido de la ecuación de ajuste y el valor experimental. Los resultados experimentales se han representado en la figura 10. En ella la línea continua representa la ecuación de ajuste. Los coeficientes de dichas ecuaciones se dan en la tabla 7 junto con sus respectivos errores estandar, $\sigma(A_i)$, y la desviación estandar del volumen de exceso,

$\sigma(V^E)$, calculada segun la ecuación 3.2.

Como puede observarse, $\sigma(V^E)$, no es para ningún sistema superior a $0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, siendo este valor del mismo orden que el obtenido en el capítulo anterior para el error experimental en V^E .

En la figura 11 hemos comparado nuestros resultados experimentales para el sistema tolueno + n-hexano con los de Letcher¹¹⁾. Para ello hemos representado las diferencias entre los valores obtenidos de la ecuación de ajuste de Letcher y los obtenidos de nuestra ecuación de ajuste frente a la fracción molar de tolueno. Como puede observarse, a fracción molar 0.5 ambas ecuaciones conducen a un mismo valor de V^E ; sin embargo, a fracciones molares extremas, las diferencias entre los valores obtenidos de las dos ecuaciones son hasta de un 33%. Hay que tener en cuenta que el valor que da Letcher para la desviación estandar de V^E es $0.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Esto quiere decir que las diferencias observadas entre ambas series de valores son del mismo orden que las diferencias entre los valores obtenidos de la ecuación de ajuste de Letcher y sus propios puntos experimentales. La desviación estandar dada por nosotros es, sin embargo, de $0.0015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Para el resto de los sistemas medidos no hemos encontrado datos en la bibliografía consultada.

B.-Sistemas Xilenos + n-Alcanos

Se ha determinado experimentalmente el volumen de exceso como función de la fracción molar a 298.15 K de 18 sistemas binarios constituidos por un xileno + un n-alcano. Los n-alcanos han sido los mis

mos que los señalados en el apartado anterior.

Los resultados experimentales se dan en las tablas 4, 5 y 6 y se representan en las figuras 12, 13 y 14. En este caso x es siempre la fracción molar del xileno. Los coeficientes de las ecuaciones de ajuste se muestran en las tablas 8, 9 y 10.

No hemos podido comparar nuestros resultados experimentales con ningún otro valor, ya que no hemos encontrado datos de V^E para estos sistemas en la bibliografía consultada^{8, 9, 10}.

3.2.3.-Discusión de los Resultados Experimentales

En la figura 15 hemos representado los valores máximos de V^E frente al número de átomos de carbono del n-alcano para los 24 sistemas medidos, así como los valores obtenidos por Nuñez Delgado y Díaz Peña¹²) para los sistemas constituidos por benceno + un n-alcano, los mismos que los medidos por nosotros, todos ellos a 298.15K.

Lo primero que puede deducirse a la vista de la figura es que la introducción de grupos metilo en el anillo aromático rebaja considerablemente el valor del volumen de exceso. Sin embargo, se observa también como la influencia que tiene la introducción del segundo grupo metilo (sistemas constituidos por un xileno) es mucho menor que la que tiene la introducción del primer grupo (sistemas constituidos por tolueno) ya que, aunque los sistemas tolueno + n-alcános presentan un comportamiento intermedio entre los sistemas benceno + n-alcános y xilenos + n-alcános, la magnitud de V^E es más próxima a estos últimos.

Disponemos de unos primeros resultados¹³) para sistemas constituidos por algunos de estos n-alcános + etilbenceno; estos resul-

tados muestran que la influencia sobre el V^E del grupo etilo o metilo en el anillo aromático es muy similar. Las pequeñas diferencias existentes entre los valores experimentales de V^E de mezclas binarias de tolueno y etilbenceno con alcanos ponen de manifiesto que el número de átomos de carbono del grupo alifático en el anillo aromático tiene poca influencia en el valor de V^E ; este hecho ya ha sido observado para otros sistemas medidos¹⁴⁾.

Parece, pues, que es el número de grupos alifáticos en el anillo aromático el que tiene un efecto más importante en V^E .

Si comparamos ahora el comportamiento de los tres xilenos con los diferentes alcanos encontramos que la magnitud del volumen de exceso aumenta en el orden orto<para<meta cuando el alcano es n-decano. Para n-dodecano, n-tetradecano y n-hexadecano el orden es para<orto<meta. Los sistemas con un V^E negativo, xilenos + n-hexano, siguen el orden meta<para<orto para el valor absoluto de V^E , este mismo comportamiento lo presentan las mezclas binarias de n-pentano + xileno¹⁵⁾, que tienen también volumen de exceso negativo. n-Octano con meta o para-xileno muestran volumen de exceso positivo para todo el rango de fracciones molares siendo siempre meta>para. Sin embargo, el sistema n-octano + orto-xileno tiene un V^E positivo para fracciones molares más pequeñas que 0.3, haciéndose negativo cuando la fracción molar de orto-xileno aumenta de 0.3 a 1. La magnitud de V^E para este sistema es siempre más pequeña en valor absoluto que para los otros dos sistemas.

Las pequeñas diferencias observadas en el V^E para los tres xilenos con los n-alcanos serán interpretadas en el capítulo IV, en

función del distinto grado de impedimento estérico de los tres isómeros y de su distinta influencia en términos de orden de la disolución.

TABLA 3

VOLUMENES DE EXCESO EXPERIMENTALES DE MEZCLAS DE TOLUENO +
n-ALCANOS A 298.15 K.

| ===== | | | | | |
|--------------------|---|---|--------|---|---|
| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
| <hr/> | | | | | |
| Tolueno + n-Hexano | | | | | |
| 0.0559 | -0.0016 | -11 | 0.5645 | -0.0347 | 0 |
| 0.1316 | -0.0021 | 20 | 0.5862 | -0.0351 | 1 |
| 0.1414 | -0.0053 | - 6 | 0.5970 | -0.0353 | 0 |
| 0.2683 | -0.0127 | 22 | 0.6371 | -0.0357 | - 4 |
| 0.2852 | -0.0153 | 12 | 0.6520 | -0.0362 | -11 |
| 0.3788 | -0.0228 | 17 | 0.6565 | -0.0363 | -13 |
| 0.3991 | -0.0262 | - 2 | 0.7343 | -0.0319 | 2 |
| 0.4327 | -0.0293 | - 8 | 0.7720 | -0.0319 | -22 |
| 0.4734 | -0.0292 | 19 | 0.8217 | -0.0258 | - 4 |
| 0.4900 | -0.0335 | -15 | 0.9178 | -0.0137 | - 2 |
| 0.4949 | -0.0325 | - 3 | 0.9684 | -0.0051 | 5 |
| 0.5433 | -0.0337 | 5 | | | |
| Tolueno + n-Octano | | | | | |
| 0.0461 | 0.0443 | 0 | 0.4402 | 0.2393 | -16 |
| 0.1173 | 0.1013 | - 4 | 0.5099 | 0.2462 | -11 |
| 0.2428 | 0.1780 | 11 | 0.5584 | 0.2484 | 0 |
| 0.3395 | 0.2163 | 3 | 0.6054 | 0.2417 | -24 |
| 0.3478 | 0.2196 | 9 | 0.6260 | 0.2414 | 6 |

TABLA 3 (continuación)

| ===== | | | | | |
|----------------------|--|--|--------|--|--|
| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| 0.6590 | 0.2323 | 17 | 0.7656 | 0.1904 | -30 |
| 0.7118 | 0.2188 | 18 | 0.8141 | 0.1671 | 14 |
| 0.7567 | 0.1990 | 13 | 0.8673 | 0.1276 | -6 |
| Tolueno + n-Decano | | | | | |
| 0.0924 | 0.1091 | -3 | 0.6024 | 0.3960 | -19 |
| 0.2486 | 0.2584 | 4 | 0.6393 | 0.3912 | -5 |
| 0.3462 | 0.3269 | 3 | 0.6536 | 0.3906 | -1 |
| 0.3707 | 0.3426 | 19 | 0.6960 | 0.3726 | 3 |
| 0.4692 | 0.3833 | 2 | 0.7182 | 0.3601 | -12 |
| 0.5184 | 0.3956 | 9 | 0.7337 | 0.3523 | 2 |
| 0.5465 | 0.3963 | -19 | 0.7645 | 0.3310 | 0 |
| 0.5875 | 0.3995 | 6 | 0.8105 | 0.2920 | 10 |
| Tolueno + n-Dodecano | | | | | |
| 0.0621 | 0.0772 | 0 | 0.5797 | 0.4731 | 3 |
| 0.1550 | 0.1833 | -3 | 0.5883 | 0.4724 | -10 |
| 0.3082 | 0.3356 | 30 | 0.6526 | 0.4688 | 8 |
| 0.3219 | 0.3427 | -24 | 0.7240 | 0.4393 | 7 |
| 0.4260 | 0.4183 | 3 | 0.7633 | 0.4068 | -35 |
| 0.4837 | 0.4488 | 14 | 0.7695 | 0.4057 | 9 |
| 0.4875 | 0.4473 | -17 | 0.8039 | 0.3721 | 14 |

TABLA 3 (continuación)

| ===== | | | | | |
|-------------------------|--|--|--------|--|--|
| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| Tolueno + n-Tetradecano | | | | | |
| 0.0939 | 0.1181 | -11 | 0.6916 | 0.5022 | -12 |
| 0.1383 | 0.1783 | 21 | 0.7046 | 0.5003 | 24 |
| 0.3421 | 0.3965 | -19 | 0.7363 | 0.4790 | -19 |
| 0.4813 | 0.4908 | 15 | 0.7680 | 0.4582 | 7 |
| 0.5349 | 0.5080 | -5 | 0.8065 | 0.4198 | 0 |
| 0.5856 | 0.5153 | -23 | 0.8543 | 0.3556 | -2 |
| 0.6580 | 0.5162 | 23 | | | |
| Tolueno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.1035 | 0.1416 | 3 | 0.7049 | 0.5484 | 1 |
| 0.2377 | 0.3107 | 2 | 0.7179 | 0.5445 | 15 |
| 0.2435 | 0.3152 | -19 | 0.7601 | 0.5177 | 0 |
| 0.4305 | 0.4895 | 30 | 0.7840 | 0.4956 | -16 |
| 0.6450 | 0.5593 | -13 | 0.7897 | 0.4931 | 14 |
| 0.6501 | 0.5584 | -19 | 0.8499 | 0.4135 | 3 |
| 0.6564 | 0.5579 | -18 | 0.8694 | 0.3790 | -2 |
| 0.6579 | 0.5613 | 18 | | | |

FIGURA 10

Volumenes de exceso experimentales a 298.15 K de Tolueno + n-Alcanos frente a la fracción molar de Tolueno. o , tolueno + n-hexano; • , tolueno + n-octano; Δ , tolueno + n-decano; ■ , tolueno + n-dodecano; □ , tolueno + n-tetradecano; ▲ , tolueno + hexadecano.

Las líneas continuas representan la ecuación de suavizado obtenida para cada sistema.

74

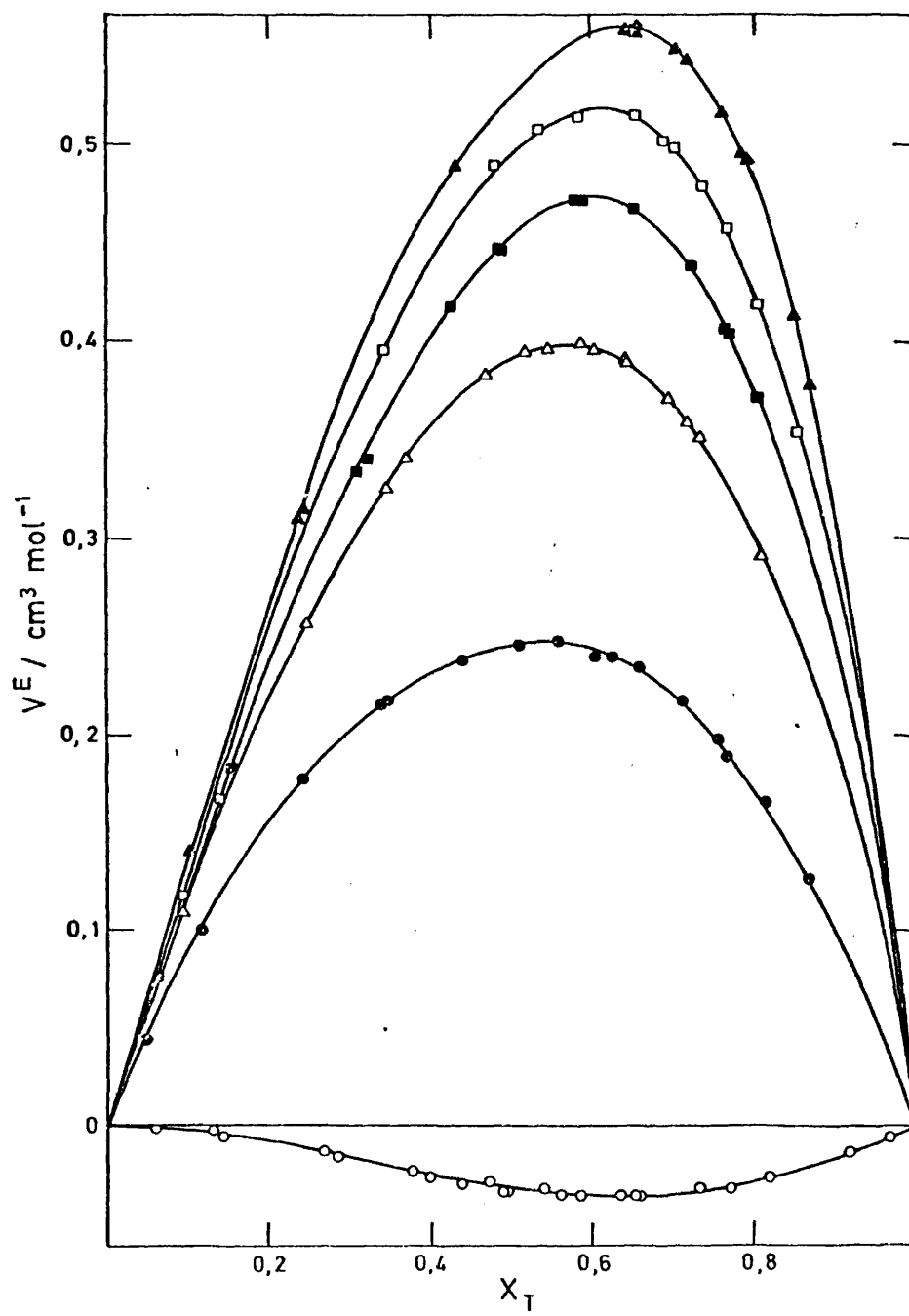


FIGURA 10

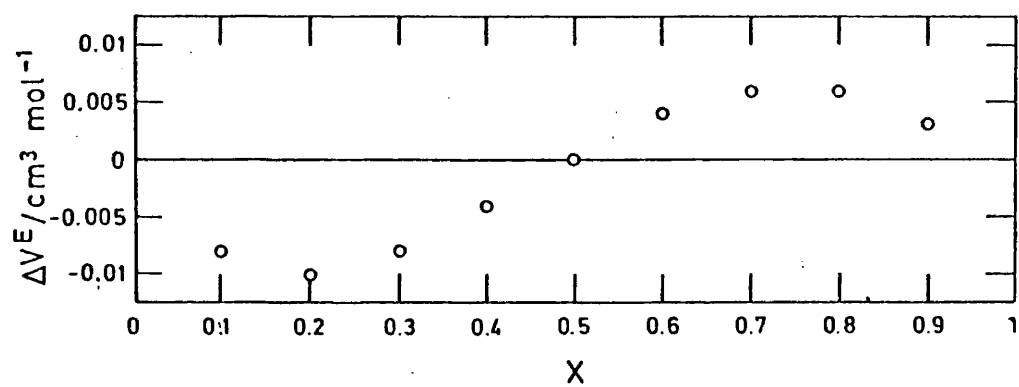


FIGURA 11

o, Diferencias entre nuestros valores y los de Letcher para el volumen de exceso de la mezcla Tolueno + n-Hexano a 298.15 K.

TABLA 4

VOLUMENES DE EXCESO EXPERIMENTALES DE MEZCLAS DE m-XILENO +
n-ALCANOS A 298.15 K.

| ===== | | | | | |
|---------------------|---|---|--------|---|---|
| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
| ----- | | | | | |
| m-Xileno + n-Hexano | | | | | |
| 0.0412 | -0.0260 | 10 | 0.5578 | -0.2037 | - 4 |
| 0.0542 | -0.0364 | -12 | 0.5668 | -0.2025 | 6 |
| 0.1051 | -0.0665 | - 9 | 0.5976 | -0.2011 | - 9 |
| 0.1922 | -0.1109 | 12 | 0.6380 | -0.1931 | 4 |
| 0.2209 | -0.1255 | 2 | 0.6716 | -0.1851 | 3 |
| 0.2419 | -0.1340 | 11 | 0.6917 | -0.1793 | 1 |
| 0.3221 | -0.1672 | - 8 | 0.7146 | -0.1721 | 4 |
| 0.3366 | -0.1734 | -22 | 0.7336 | -0.1655 | -10 |
| 0.3901 | -0.1859 | 4 | 0.7990 | -0.1315 | 28 |
| 0.4058 | -0.1901 | - 2 | 0.8944 | -0.0799 | -30 |
| 0.4617 | -0.1979 | 17 | 0.9059 | -0.0683 | 8 |
| 0.4838 | -0.2019 | 2 | 0.9635 | -0.0273 | 3 |
| m-Xileno + n-Octano | | | | | |
| 0.0819 | 0.0297 | - 2 | 0.5718 | 0.0800 | 13 |
| 0.2252 | 0.0645 | - 4 | 0.5845 | 0.0766 | -11 |
| 0.3419 | 0.0804 | 10 | 0.5991 | 0.0757 | - 7 |
| 0.3500 | 0.0795 | - 5 | 0.6507 | 0.0700 | -10 |

TABLA 4 (continuación)

| ===== | | | | | |
|---------------------|--|--|--------|--|--|
| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| <hr/> | | | | | |
| 0.3636 | 0.0812 | 3 | 0.6642 | 0.0683 | -10 |
| 0.3875 | 0.0817 | - 4 | 0.7332 | 0.0590 | - 5 |
| 0.4017 | 0.0838 | 11 | 0.7448 | 0.0574 | - 2 |
| 0.4413 | 0.0838 | 4 | 0.8221 | 0.0420 | -13 |
| 0.4457 | 0.0842 | 8 | 0.8293 | 0.0423 | 5 |
| 0.4883 | 0.0832 | 2 | 0.9175 | 0.0209 | - 1 |
| 0.5032 | 0.0833 | 8 | 0.9218 | 0.0226 | 18 |
| 0.5153 | 0.0827 | 7 | 0.9683 | 0.0081 | - 6 |
| 0.5307 | 0.0812 | - 1 | 0.9703 | 0.0087 | 5 |
| 0.5455 | 0.0803 | - 2 | | | |
| m-Xileno + n-Decano | | | | | |
| 0.0748 | 0.0516 | 6 | 0.5905 | 0.2045 | - 5 |
| 0.2085 | 0.1233 | -24 | 0.6151 | 0.2027 | 5 |
| 0.3200 | 0.1710 | 3 | 0.6660 | 0.1920 | 10 |
| 0.4326 | 0.1999 | 12 | 0.7250 | 0.1752 | -10 |
| 0.4725 | 0.2058 | 17 | 0.7955 | 0.1476 | 6 |
| 0.4907 | 0.2030 | -27 | 0.8666 | 0.1078 | 10 |
| 0.5176 | 0.2088 | 16 | 0.9402 | 0.0537 | 5 |
| 0.5475 | 0.2053 | -21 | 0.9779 | 0.0204 | - 3 |
| 0.5747 | 0.2082 | 19 | | | |

TABLA 4 (continuación)

| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------|--|--|--------|--|--|
| m-Xileno + n-Dodecano | | | | | |
| 0.1707 | 0.1294 | 9 | 0.6480 | 0.2656 | - 7 |
| 0.2886 | 0.1974 | -13 | 0.6676 | 0.2594 | -23 |
| 0.3332 | 0.2195 | - 8 | 0.7103 | 0.2485 | 6 |
| 0.4346 | 0.2604 | 33 | 0.7265 | 0.2392 | -21 |
| 0.4745 | 0.2687 | 23 | 0.7563 | 0.2289 | 17 |
| 0.5197 | 0.2751 | 21 | 0.7968 | 0.2054 | 18 |
| 0.5455 | 0.2761 | 13 | 0.8673 | 0.1512 | 14 |
| 0.5766 | 0.2766 | 17 | 0.9406 | 0.0745 | -8 |
| 0.6175 | 0.2706 | -9 | | | |
| m-Xileno + n-Tetradecano | | | | | |
| 0.2040 | 0.1631 | - 3 | 0.6402 | 0.3091 | 0 |
| 0.3533 | 0.2538 | 10 | 0.6568 | 0.3087 | 28 |
| 0.4975 | 0.3036 | - 8 | 0.6798 | 0.2999 | - 1 |
| 0.5386 | 0.3120 | 9 | 0.7272 | 0.2816 | - 8 |
| 0.5534 | 0.3115 | -10 | 0.7818 | 0.2502 | -19 |
| 0.5840 | 0.3141 | 4 | 0.8418 | 0.2033 | 12 |
| 0.6133 | 0.3112 | -12 | 0.9066 | 0.1362 | 0 |

TABLA 4 (continuación)

| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|-------------------------|--|--|--------|--|--|
| m-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.1328 | 0.1190 | - 5 | 0.7321 | 0.3180 | -23 |
| 0.3330 | 0.2566 | 7 | 0.7377 | 0.3122 | - 9 |
| 0.4715 | 0.3201 | 21 | 0.7545 | 0.3012 | -34 |
| 0.6073 | 0.3435 | 16 | 0.7793 | 0.2891 | - 5 |
| 0.6458 | 0.3374 | -22 | 0.8026 | 0.2714 | -15 |
| 0.6504 | 0.3402 | 12 | 0.8262 | 0.2516 | -14 |
| 0.6754 | 0.3363 | 18 | 0.8569 | 0.2213 | -13 |
| 0.6961 | 0.3285 | - 6 | 0.8784 | 0.2424 | 43 |
| 0.7022 | 0.3274 | 2 | 0.9089 | 0.1578 | - 4 |
| 0.7117 | 0.3224 | -15 | | | |

TABLA 5

VOLUMENES DE EXCESO EXPERIMENTALES DE MEZCLAS DE o-XILENO +
n-ALCANOS A 298.15 K.

| ===== | | | | | |
|---------------------|---|---|--------|---|---|
| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
| <hr/> | | | | | |
| o-Xileno + n-Hexano | | | | | |
| 0.0958 | -0.1089 | 1 | 0.5069 | -0.3275 | 25 |
| 0.2259 | -0.2258 | - 3 | 0.6079 | -0.3098 | 46 |
| 0.3451 | -0.2968 | -10 | 0.6957 | -0.2793 | -13 |
| 0.3862 | -0.3124 | -11 | 0.7487 | -0.2481 | -22 |
| 0.3965 | -0.3161 | -16 | 0.7920 | -0.2164 | -21 |
| 0.4427 | -0.3261 | -10 | 0.9020 | -0.1134 | - 3 |
| 0.4850 | -0.3265 | 31 | 0.9619 | -0.0459 | 4 |
| o-Xileno + Octano | | | | | |
| 0.0408 | 0.0036 | 2 | 0.5053 | -0.0142 | - 4 |
| 0.1047 | 0.0056 | - 5 | 0.5492 | -0.0171 | - 6 |
| 0.1524 | 0.0056 | - 8 | 0.6049 | -0.0190 | 4 |
| 0.2219 | 0.0043 | - 4 | 0.6094 | -0.0186 | 9 |
| 0.2656 | 0.0033 | 6 | 0.6733 | -0.0238 | -22 |
| 0.3217 | 0.0008 | 15 | 0.7579 | -0.0216 | 1 |
| 0.4168 | -0.0065 | 9 | 0.9477 | -0.0078 | 1 |
| 0.4462 | -0.0095 | 1 | | | |

TABLA 5 (continuación)

| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------|---|---|--------|---|---|
| o-Xileno + n-Decano | | | | | |
| 0.0737 | 0.0381 | - 7 | 0.6205 | 0.1377 | -30 |
| 0.1852 | 0.0840 | 5 | 0.6705 | 0.1291 | -36 |
| 0.2039 | 0.0921 | 24 | 0.7143 | 0.1233 | 6 |
| 0.4377 | 0.1427 | 16 | 0.7784 | 0.1055 | 24 |
| 0.4573 | 0.1432 | 2 | 0.7989 | 0.0963 | 7 |
| 0.5228 | 0.1458 | - 3 | 0.8690 | 0.0679 | 18 |
| 0.5798 | 0.1433 | -12 | 0.9414 | 0.0320 | 14 |
| 0.6105 | 0.1398 | -20 | 0.9780 | 0.0108 | - 7 |
| 6-Xileno + n-Dodecano | | | | | |
| 0.1082 | 0.0734 | -36 | 0.6418 | 0.2242 | - 8 |
| 0.2074 | 0.1337 | - 9 | 0.6435 | 0.2249 | 1 |
| 0.2826 | 0.1698 | - 2 | 0.6830 | 0.2166 | 1 |
| 0.4128 | 0.2140 | 6 | 0.7421 | 0.2005 | 30 |
| 0.4354 | 0.2202 | 17 | 0.8017 | 0.1709 | 14 |
| 0.4925 | 0.2291 | 13 | 0.8130 | 0.1623 | - 8 |
| 0.5005 | 0.2289 | 3 | 0.8787 | 0.1200 | 13 |
| 0.5455 | 0.2317 | 2 | 0.9433 | 0.0583 | -35 |
| 0.5913 | 0.2294 | -13 | 0.9460 | 0.0562 | -29 |
| 0.6019 | 0.2309 | 10 | 0.9796 | 0.0255 | 19 |
| 0.6316 | 0.2240 | -26 | | | |

TABLA 5 (continuación)

| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------|--|--|--------|--|--|
| o-Xileno + n-Tetradecano | | | | | |
| 0.0980 | 0.0800 | 0 | 0.6613 | 0.2770 | 1 |
| 0.2624 | 0.1899 | 9 | 0.6780 | 0.2733 | 2 |
| 0.3890 | 0.2489 | 5 | 0.6929 | 0.2710 | 19 |
| 0.4916 | 0.2752 | -15 | 0.7140 | 0.2618 | -5 |
| 0.5301 | 0.2814 | 8 | 0.7564 | 0.2429 | -16 |
| 0.5657 | 0.2833 | -13 | 0.7719 | 0.2378 | 12 |
| 0.5751 | 0.2845 | -3 | 0.8583 | 0.1751 | -4 |
| 0.5831 | 0.2865 | 16 | 0.9096 | 0.1234 | -7 |
| 0.6261 | 0.2836 | 12 | 0.9602 | 0.0607 | 3 |
| 0.6207 | 0.2824 | -5 | 0.9848 | 0.0242 | 0 |
| 0.6285 | 0.2823 | 2 | | | |
| o-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.1098 | 0.0922 | 2 | 0.7038 | 0.3008 | 9 |
| 0.2848 | 0.2176 | 2 | 0.7474 | 0.2818 | 1 |
| 0.4158 | 0.2852 | 0 | 0.7967 | 0.2488 | -17 |
| 0.5710 | 0.3212 | -8 | 0.8524 | 0.2066 | 42 |
| 0.6144 | 0.3202 | -12 | 0.9063 | 0.1447 | 28 |
| 0.6672 | 0.3120 | 10 | 0.9591 | 0.0664 | -16 |

TABLA 6

VOLUMENES DE EXCESO EXPERIMENTALES DE MEZCLAS DE p-XILENO +
n-ALCANOS A 298.15 K.

| ===== | | | | | |
|---------------------|---|---|--------|---|---|
| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
| <hr/> | | | | | |
| p-Xileno + n-Hexano | | | | | |
| 0.1397 | -0.1089 | 7 | 0.5472 | -0.2398 | 0 |
| 0.2570 | -0.1784 | -10 | 0.6081 | -0.2320 | - 4 |
| 0.2785 | -0.1886 | -13 | 0.6529 | -0.2213 | - 8 |
| 0.3119 | -0.2025 | -13 | 0.6629 | -0.2168 | 7 |
| 0.3519 | -0.2156 | - 4 | 0.6904 | -0.2087 | - 7 |
| 0.4061 | -0.2287 | 8 | 0.7659 | -0.1750 | -14 |
| 0.4391 | -0.2333 | 22 | 0.8021 | -0.1526 | 5 |
| 0.5005 | -0.2394 | 15 | 0.9554 | -0.0395 | 0 |
| 0.5007 | -0.2402 | 7 | 0.9643 | -0.0318 | 0 |
| p-Xileno + n-Octano | | | | | |
| 0.1433 | 0.0227 | 0 | 0.5562 | 0.0373 | - 8 |
| 0.3688 | 0.0370 | -15 | 0.6192 | 0.0357 | 1 |
| 0.3836 | 0.0388 | - 1 | 0.6827 | 0.0319 | - 3 |
| 0.4224 | 0.0397 | 3 | 0.7600 | 0.0266 | 0 |
| 0.4670 | 0.0411 | 16 | 0.8403 | 0.0189 | - 5 |
| 0.5244 | 0.0401 | 12 | 0.9266 | 0.0100 | 3 |

TABLA 6 (continuación)

| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^4 \delta V^E}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------|---|---|--------|---|---|
| p-Xileno + n-Decano | | | | | |
| 0.2482 | 0.1151 | - 5 | 0.6033 | 0.1636 | 1 |
| 0.3546 | 0.1437 | 13 | 0.6120 | 0.1640 | 10 |
| 0.4475 | 0.1573 | - 4 | 0.6544 | 0.1569 | -18 |
| 0.4597 | 0.1591 | 0 | 0.6651 | 0.1570 | - 2 |
| 0.5048 | 0.1627 | - 3 | 0.7039 | 0.1499 | - 3 |
| 0.5170 | 0.1639 | 2 | 0.7869 | 0.1258 | - 6 |
| 0.5620 | 0.1644 | - 4 | 0.8601 | 0.0956 | 14 |
| 0.5710 | 0.1655 | 8 | 0.9763 | 0.0190 | - 1 |
| p-Xileno + n-Dodecano | | | | | |
| 0.1426 | 0.0842 | 1 | 0.6600 | 0.2201 | -12 |
| 0.3481 | 0.1784 | -14 | 0.7091 | 0.2124 | 10 |
| 0.4553 | 0.2120 | 9 | 0.8212 | 0.1656 | 3 |
| 0.4962 | 0.2202 | 14 | 0.8392 | 0.1539 | - 5 |
| 0.5424 | 0.2253 | 9 | 0.8911 | 0.1169 | 6 |
| 0.6002 | 0.2263 | 1 | 0.9632 | 0.0454 | - 1 |
| 0.6416 | 0.2217 | -19 | | | |

TABLA 6 (continuación)

| x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | x | V^E $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^4 \delta V^E$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------|--|--|--------|--|--|
| p-Xileno + n-Tetradecano | | | | | |
| 0.2575 | 0.1523 | 0 | 0.7174 | 0.2450 | -6 |
| 0.5490 | 0.2516 | -9 | 0.7539 | 0.2321 | -21 |
| 0.6198 | 0.2581 | 7 | 0.8283 | 0.1985 | 22 |
| 0.6284 | 0.2577 | 4 | 0.8989 | 0.1360 | -12 |
| 0.6641 | 0.2552 | 2 | 0.9501 | 0.0768 | 2 |
| 0.6841 | 0.2534 | 10 | | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.2100 | 0.1370 | 2 | 0.7594 | 0.2578 | -22 |
| 0.4086 | 0.2315 | -16 | 0.7747 | 0.2540 | 5 |
| 0.5867 | 0.2802 | 10 | 0.8067 | 0.2330 | -36 |
| 0.6296 | 0.2837 | 17 | 0.8602 | 0.1970 | 3 |
| 0.6569 | 0.2819 | 4 | 0.9111 | 0.1430 | 3 |
| 0.6816 | 0.2796 | 2 | 0.9612 | 0.0719 | 11 |
| 0.6986 | 0.2776 | 7 | 0.9855 | 0.0278 | -3 |

FIGURA 12

Volumenes de exceso experimentales a 298.15 K de m-Xileno + n-Alcanos frente a la fracción molar de m-Xileno. o, m-xileno + n-hexano; ●, m-xileno + n-octano; □, m-xileno + n-decano; ▲, m-xileno + n-dodecano; △, m-xileno + n-tetradecano; ■, m-xileno + n-hexadecano. Las líneas continuas representan la ecuación de suavizado obtenida para cada sistema.

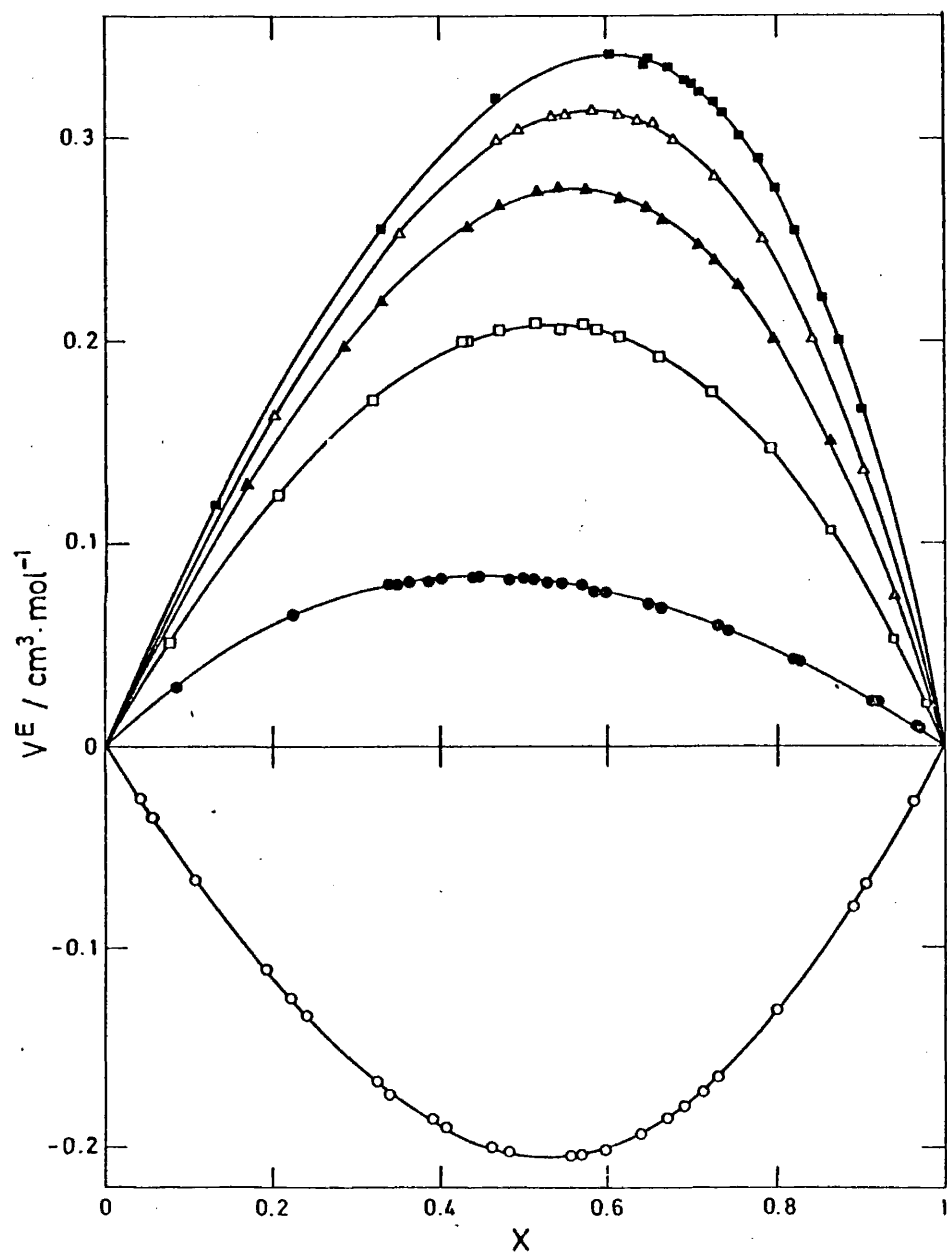


FIGURA 12

FIGURAS 13 y 14

Figura 13: Volúmenes de exceso experimentales de o-Xileno + n-Alcanos frente a la fracción molar de o-Xileno a 298.15 K. ○, o-xileno + n-hexano; ●, o-xileno + n-octano; △, o-xileno + n-decano; ■, o-xileno + n-dodecano; □, o-xileno + n-tetradecano; ▲, o-xileno + n-hexadecano.

Figura 14: Volúmenes de exceso experimentales de p-Xileno + n-Alcanos frente a la fracción molar de p-Xileno a 298.15. Los símbolos que representan las mezclas con los diferentes alcanos son los mismos que en la figura 13.

En ambas figuras las líneas continuas representan la ecuación de suavizado obtenida para cada sistema.

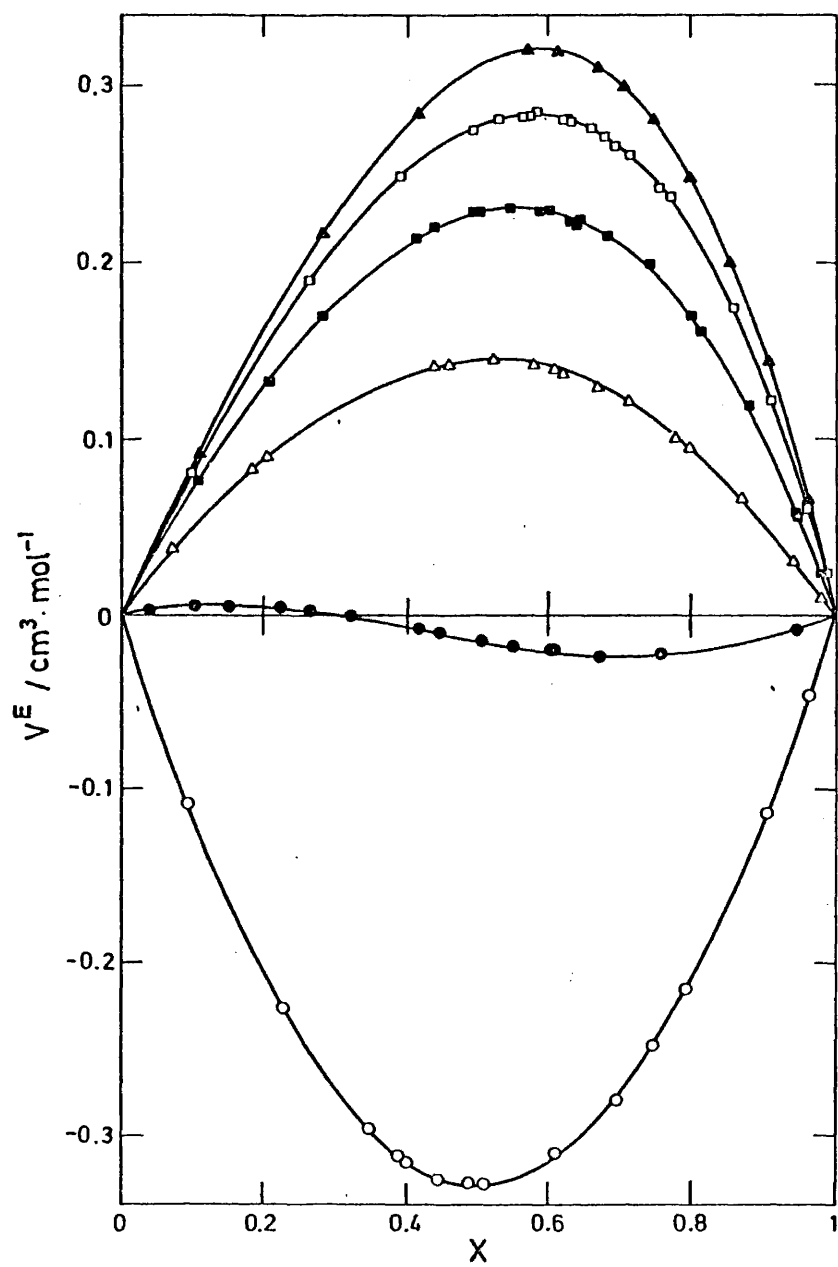


FIGURA 13

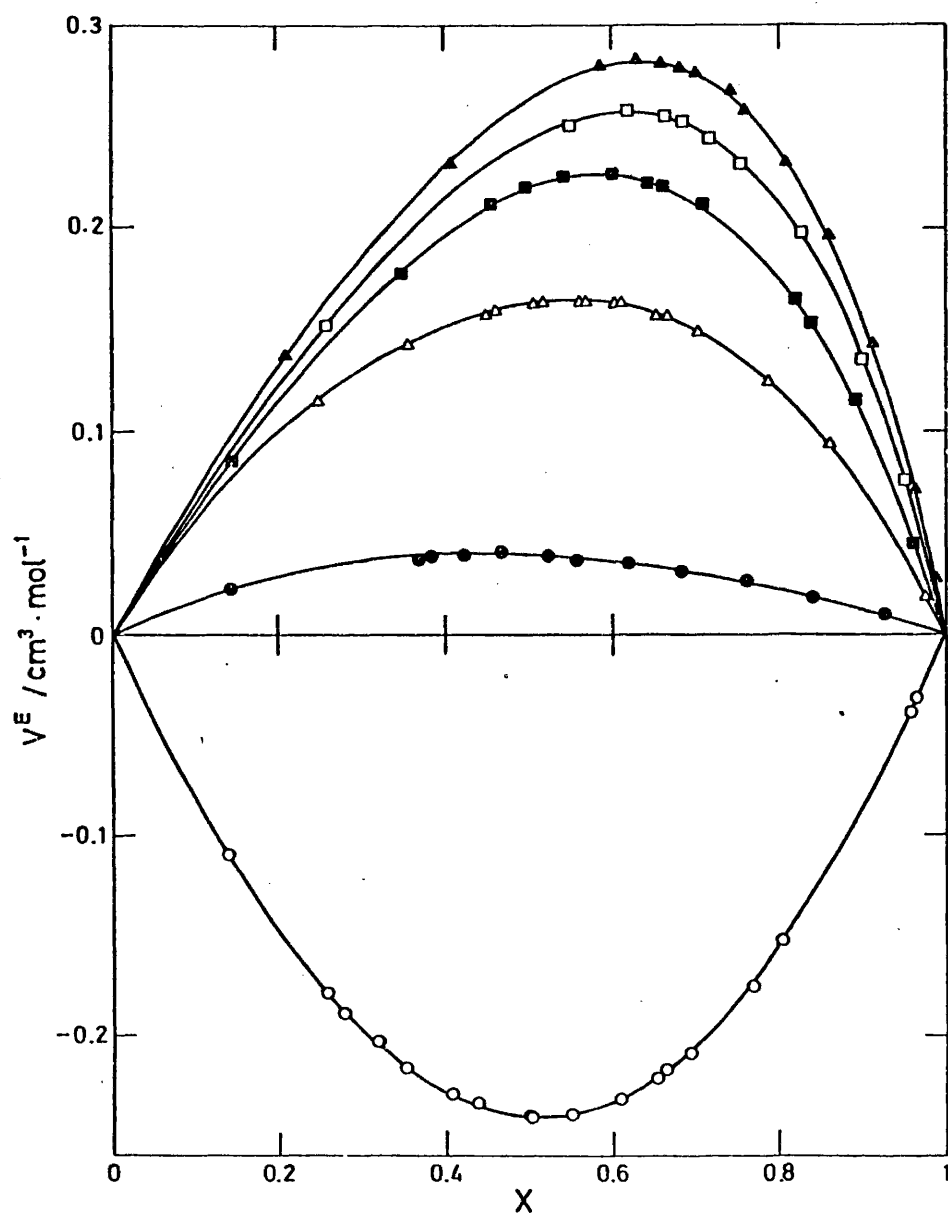


FIGURA 14

FIGURA 15

Valores máximos de volumen de exceso a 298.15 K frente al número de átomos de carbono del n-alcano, n , para sistemas constituidos por diferentes n-alcanos y: Δ , p-Xileno; \bullet , o-Xileno; \blacksquare , m-Xileno; \blacksquare , Tolueno; \circ , Benceno.

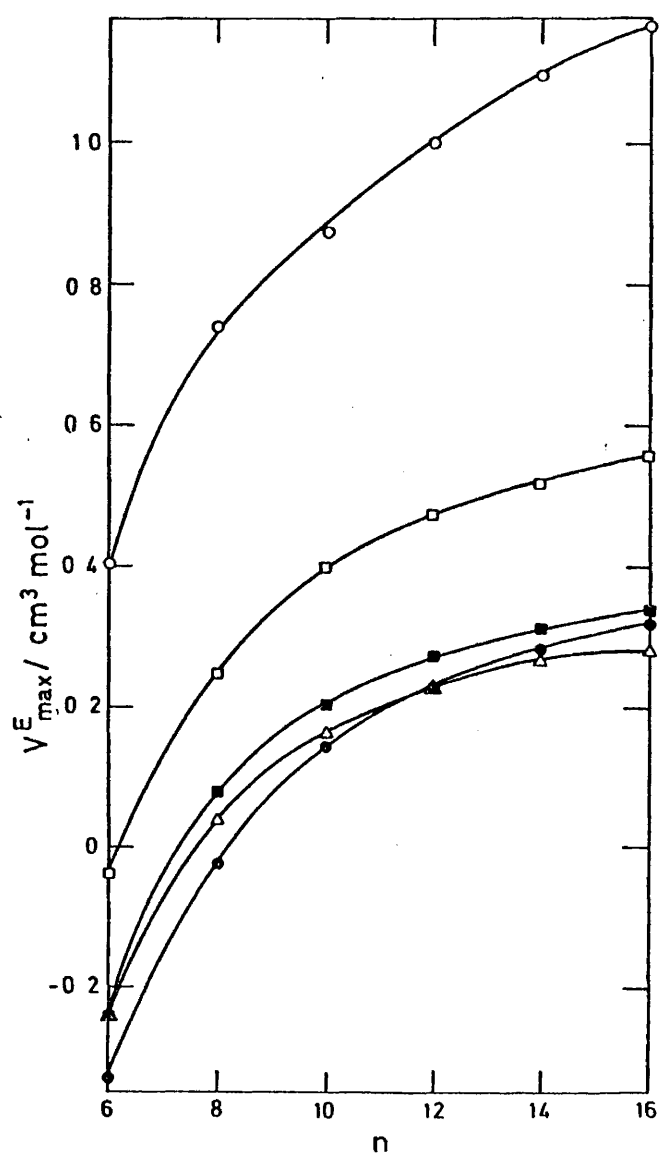


FIGURA 15

TABLA 7

COEFICIENTES DE AJUSTE DE LA ECUACION 3.3. DESVIACIONES ESTANDAR DE LOS COEFICIENTES Y DESVIACION ESTANDAR DEL VOLUMEN DE EXCESO $\sigma(V^E)$ PARA LOS SISTEMAS TOLUENO + n-ALCANOS

| Sistema | A_0 | $\sigma(A_0)$ | A_1 | $\sigma(A_1)$ | A_2 | $\sigma(A_2)$ | A_3 | $\sigma(A_3)$ | $\frac{\sigma(V^E)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|-------------------------|--------|---------------|--------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|---|
| Tolueno + n-Hexano | -0.130 | 0.002 | -0.096 | 0.004 | 0.044 | 0.007 | --- | ----- | 1.5 |
| Tolueno + n-Octano | 0.991 | 0.003 | 0.13 | 0.01 | 0.10 | 0.01 | -0.06 | 0.02 | 1.5 |
| Tolueno + n-Decano | 1.565 | 0.002 | 0.439 | 0.003 | 0.148 | 0.007 | --- | ----- | 1.0 |
| Tolueno + n-Dodecano | 1.816 | 0.004 | 0.749 | 0.006 | 0.22 | 0.01 | --- | ----- | 1.8 |
| Tolueno + n-Tetradecano | 1.988 | 0.005 | 0.77 | 0.02 | 0.37 | 0.02 | 0.39 | 0.04 | 1.8 |
| Tolueno + n-Hexadecano | 2.106 | 0.004 | 0.96 | 0.01 | 0.63 | 0.01 | 0.45 | 0.03 | 1.6 |

TABLA 8

COEFICIENTES DE AJUSTE DE LA ECUACION 3.3. DESVIACIONES ESTANDAR DE LOS COEFICIENTES Y DESVIACION ESTANDAR DEL VOLUMEN DE EXCESO $\sigma(V^E)$ PARA LOS SISTEMAS m-XILENO + n-ALCANOS

| Sistema | A_0 | $\sigma(A_0)$ | A_1 | $\sigma(A_1)$ | A_2 | $\sigma(A_2)$ | A_3 | $\sigma(A_3)$ | $\sigma(V^E)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------|--------|---------------|--------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|--|
| m-Xileno + n-Hexano | -0.813 | 0.004 | -0.120 | 0.01 | 0.092 | 0.009 | 0.075 | 0.02 | 0.0012 |
| m-Xileno + n-Octano | 0.330 | 0.002 | -0.065 | 0.004 | 0.018 | 0.007 | --- | --- | 0.0008 |
| m-Xileno + n-Decano | 0.825 | 0.003 | 0.120 | 0.005 | 0.019 | 0.007 | --- | --- | 0.0014 |
| m-Xileno + n-Dodecano | 1.086 | 0.003 | 0.280 | 0.006 | 0.016 | 0.01 | --- | --- | 0.0017 |
| m-Xileno + n-Tetradecano | 1.219 | 0.002 | 0.411 | 0.006 | 0.083 | 0.01 | --- | --- | 0.0012 |
| m-Xileno + n-Hexadecano | 1.306 | 0.005 | 0.542 | 0.009 | 0.241 | 0.02 | --- | --- | 0.0019 |

TABLA 9

COEFICIENTES DE AJUSTE DE LA ECUACION 3.3. DESVIACIONES ESTANDAR DE LOS COEFICIENTES Y DESVIACION ESTANDAR DEL VOLUMEN DE EXCESO $\sigma(V^E)$ PARA LOS SISTEMAS o-XILENO + n-ALCANOS

| Sistema | A_0 | $\sigma(A_0)$ | A_1 | $\sigma(A_1)$ | A_2 | $\sigma(A_2)$ | A_3 | $\sigma(A_3)$ | $\frac{\sigma(V^E)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------|--------|---------------|--------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|---|
| o-Xilenq + n-Hexano | -0.320 | 0.004 | -0.012 | 0.006 | 0.08 | 0.01 | --- | ----- | 0.002 |
| o-Xileno + n-Octano | -0.053 | 0.002 | -0.135 | 0.004 | 0.019 | 0.007 | --- | ----- | 0.0009 |
| o-Xileno + n-Decano | 0.582 | 0.006 | 0.07 | 0.02 | -0.02 | 0.01 | -0.11 | 0.03 | 0.0018 |
| o-Xileno + n-Dodecano | 0.914 | 0.009 | 0.21 | 0.02 | 0.07 | 0.03 | --- | ----- | 0.0018 |
| o-Xileno + n-Tetradecano | 1.112 | 0.003 | 0.332 | 0.009 | 0.139 | 0.008 | 0.056 | 0.001 | 0.001 |
| o-Xileno + n-Hexadecano | 1.25 | 0.03 | 0.45 | 0.04 | 0.08 | 0.07 | --- | ----- | 0.0018 |

TABLA 10

COEFICIENTES DE AJUSTE DE LA ECUACION 3.3. DESVIACIONES ESTANDAR DE LOS COEFICIENTES Y DESVIACION ESTANDAR DEL VOLUMEN DE EXCESO $\sigma(V^E)$ PARA LOS SISTEMAS p-XILENO + n-ALCANOS

| Sistema | A'_0 | $\sigma(A_0)$ | A_1 | $\sigma(A_1)$ | A_2 | $\sigma(A_2)$ | A_3 | $\sigma(A_3)$ | $\frac{\sigma(V^E)}{cm^3 mol^{-1}}$ |
|--------------------------|--------|---------------|--------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------------------------------------|
| p-Xileno + n-Hexano | -0.963 | 0.002 | -0.054 | 0.006 | 0.058 | 0.007 | 0.05 | 0.01 | 0.0010 |
| p-Xileno + n-Octano | 0.157 | 0.001 | -0.028 | 0.003 | 0.014 | 0.005 | ---- | ---- | 0.0008 |
| p-Xileno + n-Decano | 0.651 | 0.002 | 0.137 | 0.006 | 0.110 | 0.01 | -0.07 | 0.02 | 0.0008 |
| p-Xilenò + n-Dodecano | 0.887 | 0.002 | 0.304 | 0.008 | 0.093 | 0.008 | 0.05 | 0.01 | 0.0010 |
| p-Xileno + n-Tetradecano | 0.975 | 0.008 | 0.43 | 0.02 | 0.20 | 0.04 | 0.12 | 0.06 | 0.0012 |
| p-Xileno + n-Hexadecano | 1.051 | 0.009 | 0.52 | 0.02 | 0.30 | 0.04 | 0.13 | 0.06 | 0.0014 |

3.3.-VARIACION DEL VOLUMEN DE EXCESO CON LA TEMPERATURA Y EXPANSIVIDADES

3.3.1.-Resultados Experimentales de la Variación del Volumen de Exceso con la Temperatura, $(\partial v^E/\partial T)_p$ y de Expansividades, α

Se ha determinado experimentalmente la variación del volumen con la temperatura, para todo el rango de fracciones molares, de tres mezclas binarias constituidas por un xileno y un n-alcano. Las mezclas han sido p-xileno + n-hexano, p-xileno + n-hexadecano y m-xileno + n-hexadecano y el intervalo de temperaturas estudiado ha sido el comprendido entre 25 y 50°C.

En las tablas 11-14 se muestran los valores de ΔV_L obtenidos experimentalmente para los sistemas medidos, junto con sus desviaciones con respecto a la ecuación de ajuste, $\delta(\Delta V_L)$; en ellas x es siempre la fracción molar del xileno en la mezcla. Estos mismos resultados se visualizan en las figuras 16-18 para algunas de las fracciones molares estudiadas. En estas figuras la línea de trazo continuo representa la ecuación de suavizado de los datos experimentales; los coeficientes de dichas ecuaciones (2.37) para todas las mezclas estudiadas se dan en las tablas 16 y 17, junto con la desviación estandar de ΔV_L obtenida de manera análoga a la señalada en el apartado 3.2.1 para V^E . Para los compuestos puros estos coeficientes se dan en la tabla 15; como puede observarse la medida para éstos se ha realizado por duplicado para los n-alcanos y por

triplicado para los xilenos.

Estas ecuaciones nos han permitido calcular $(\partial v_L / \partial T)_p$ a cualquier temperatura entre 25 y 50°C para todas las mezclas medidas experimentalmente. Los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ a 25 y 50°C, se han representado como función de la fracción molar en las figuras 19, 20 y 21 en las que la recta que une los valores correspondientes a los compuestos puros representa el comportamiento ideal y la línea de trazo discontinuo representa la ecuación de suavizado. Los coeficientes de dichas ecuaciones de ajuste, de $(\partial v_L / \partial T)_p$ frente a la fracción molar (ecuación 2.41), se dan para seis temperaturas en la tabla 18.

Tal como describíamos en la sección C del apartado 2.3.5 hemos calculado los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ para todo el rango de fracciones molares de 0 a 1 con un intervalo de 0.1, utilizando para ello los coeficientes de la tabla 18; para cada fracción molar redondeada hemos obtenido seis valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$, uno para cada temperatura, que hemos ajustado frente a ésta, mostrando los coeficientes obtenidos en la tabla 19, junto con la desviación estandar del ajuste.

Por último, haciendo uso de los coeficientes de la tabla 19 y de la ecuación 2.40, hemos obtenido las ecuaciones que nos permiten calcular $(\partial v_L / \partial T)_p$ en función de la temperatura para cualquier fracción molar de mezcla; los coeficientes de dichas ecuaciones se muestran en la tabla 20. Asimismo hemos calculado, para cada fracción molar redondeada, la expansividad en función de la temperatura; los coeficientes de estas ecua-

ciones se recogen en la tabla 21.

3.3.2.-Cálculo del Volumen de Exceso a Distintas Temperaturas

Como indicabamos en la sección D del apartado 2.3.5 para el cálculo de V^E a una temperatura entre 25 y 50°C era necesario el conocimiento de V^E a una temperatura de referencia que, para nosotros, iba a ser 25°C, y disponer de las ecuaciones de $(\partial V^E / \partial T)_p$ como función de la temperatura para todo el rango de fracciones molares; ya que en este momento disponemos de nuestros resultados experimentales de V^E a 25°C y de las ecuaciones de $(\partial V^E / \partial T)_p$ recogidas en la tabla 20, el cálculo de V^E se reduce a integrar una expresión análoga a la 2.43, en la que habremos sustituido nuestros resultados experimentales y posteriormente sumar a este resultado el V^E a 25°C.

Como ejemplo hemos calculado el V^E a 40°C para los sistemas p-xileno + n-hexadecano y p-xileno + n-hexano y a 45°C para el sistema p-xileno + n-hexadecano, utilizando para ello las ecuaciones de la tabla 10. En la tabla 22 mostramos los volúmenes de exceso obtenidos para cada fracción molar y en la figura 22 estan representados por la línea de trazo continuo.

Para comprobar la validez de este procedimiento de cálculo de V^E como función de la temperatura hemos comparado los resultados obtenidos (tabla 22) con los obtenidos por un procedimiento directo de medida, el mismo que hemos utilizado para medir V^E a 25°C. Los resultados obtenidos por este último

procedimiento se muestran en la tabla 23 y se representan en la figura 22. Como puede observarse la concordancia entre los resultados obtenidos por ambos procedimientos es excelente.

3.3.3.-Discusión de los Resultados Experimentales

Debido a la escasa bibliografía existente sobre expansividades de mezclas no hemos podido contrastar nuestros resultados con ningún otro valor. Sin embargo, si hemos podido realizar esta comparación para los compuestos puros y en la tabla 24 mostramos nuestros resultados experimentales junto con los de otros autores¹⁶⁾. Como puede observarse existe una concordancia muy satisfactoria dentro de los límites de error con que se determina α .

Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento cualitativo de los sistemas p-xileno + n-hexadecano y m-xileno + n-hexadecano es muy similar, lo que nos hace pensar que la posición de los grupos metilo en el anillo aromático no ejerce una influencia apreciable sobre la variación del volumen de la mezcla con la temperatura. Además, estos sistemas presentan variaciones de volumen con la temperatura debidas casi exclusivamente a la expansión de los componentes puros, por lo que el volumen de exceso se incrementa escasamente con la temperatura, siendo este incremento de signo positivo.

Sin embargo, si comparamos mezclas que contienen el mismo xileno el cambio del n-alcano influye de una manera bastante apreciable. Así, la mezcla de p-xileno + n-hexano presenta va-

lores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ que ya se alejan de la recta que une los valores obtenidos para los compuestos puros y además conducen a una ligera disminución del volumen de exceso con la temperatura.

Este comportamiento para mezclas que contienen n-hexano había sido puesto de manifiesto anteriormente¹⁷⁾.

TABELA 11

VALORES EXPERIMENTALES DE ΔV_L , DIFERENCIAS CON LA ECUACION DE AJUSTE, $\delta(\Delta V_L)$, PARA LAS SUSTANCIAS PURAS

| $\frac{T}{^\circ\text{C}}$ | $\frac{\Delta V_L}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{T}{^\circ\text{C}}$ | $\frac{\Delta V_L}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------------|--|---|----------------------------|--|---|
| p-Xileno | | | p-Xileno | | |
| 25.07 | 0.00000 | -1 | 25.07 | 0.00000 | 1 |
| 30.05 | 0.62980 | 1 | 30.05 | 0.62325 | -4 |
| 35.02 | 1.26617 | 2 | 35.02 | 1.27209 | 7 |
| 39.95 | 1.90194 | -1 | 39.95 | 1.90146 | -5 |
| 39.97 | 1.90441 | -1 | 39.97 | 1.90925 | 4 |
| 44.93 | 2.55602 | -1 | 44.93 | 2.56361 | -1 |
| 49.95 | 3.22659 | 1 | 49.95 | 3.23693 | 6 |
| m-Xileno | | | m-Xileno | | |
| 25.07 | 0.00000 | 1 | 25.07 | 0.00000 | 0.4 |
| 30.07 | 0.61578 | -2 | 30.06 | 0.61351 | -2 |
| 35.03 | 0.23748 | -1 | 35.03 | 1.24303 | 5 |
| 40.01 | 1.87431 | 4 | 40.02 | 1.86947 | -2 |
| 44.96 | 2.50393 | -2 | 44.96 | 2.50582 | -1 |
| 49.98 | 3.15849 | 0.2 | 49.98 | 3.16174 | 0.8 |

TABLA 11 (continuación)

| T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \Delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \Delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|--------------|---|--|--------------|---|--|
| n-Hexadecano | | | n-Hexadecano | | |
| 25.03 | 0.00000 | 1 | 25.06 | 0.00000 | 0.3 |
| 30.03 | 1.30340 | -1 | 30.01 | 1.29766 | 1 |
| 35.05 | 2.62916 | -1 | 35.05 | 2.63375 | 0.2 |
| 39.95 | 3.93512 | -4 | 40.01 | 3.96524 | -0.5 |
| 44.94 | 5.29406 | 7 | 44.99 | 5.32137 | 1 |
| 49.95 | 6.65098 | -3 | 50.00 | 6.69848 | -0.2 |
| n-Hexano | | | n-Hexano | | |
| 25.07 | 0.00000 | -2 | 25.07 | 0.00000 | -0.1 |
| 30.03 | 0.91438 | 6 | 35.08 | 1.83865 | 0.8 |
| 35.04 | 1.84423 | -2 | 39.94 | 2.76138 | -1 |
| 39.94 | 2.78583 | 0.1 | 44.95 | 3.73809 | 0.4 |
| 44.95 | 3.76637 | -2 | 30.05 | 0.90418 | 1 |
| 49.95 | 4.77314 | 1 | 49.95 | 4.73241 | -1 |
| m-Xileno | | | m-Xileno | | |
| 25.07 | 0.00000 | -3 | 40.02 | 1.87685 | -1 |
| 30.06 | 0.62540 | 5 | 44.96 | 2.51318 | -2 |
| 35.03 | 1.24295 | -0.4 | 49.98 | 3.17355 | 2 |

TABLA 12

VALORES EXPERIMENTALES DE ΔV_L , DIFERENCIAS CON LA ECUACION DE AJUSTE, $\delta(\Delta V_L)$, PARA MEZCLAS DE DIFERENTES FRACCIONES MOLARES DE n-HEXADECANO + P-XILENO

| T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|-----------|---|--|-----------|---|--|
| x=0.2546 | | | x=0.4746 | | |
| 25.01 | 0.00000 | -2 | 25.01 | 0.00000 | -0.6 |
| 30.07 | 1.17805 | 6 | 30.07 | 1.00389 | 3 |
| 35.07 | 2.33420 | -6 | 35.07 | 1.99505 | -4 |
| 40.00 | 3.50891 | 4 | 40.00 | 2.99071 | -3 |
| 44.94 | 4.68165 | -2 | 44.94 | 4.00902 | 7 |
| 49.99 | 5.90303 | 1 | 49.99 | 5.03983 | -3 |
| x=0.3673 | | | x=0.5387 | | |
| 25.01 | 0.00000 | -5 | 25.07 | 0.00000 | -3 |
| 30.07 | 1.09190 | 11 | 30.07 | 0.96502 | 8 |
| 35.07 | 2.15354 | -3 | 35.07 | 1.91769 | -4 |
| 40.00 | 3.22537 | -6 | 40.00 | 2.88338 | -0.7 |
| 44.94 | 4.32327 | 3 | 44.94 | 3.85869 | -0.3 |
| 49.99 | 5.44712 | 0.3 | 49.99 | 4.86771 | 0.8 |

TABLA 12 (continuación)

| T | ΔV_L | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ | T | ΔV_L | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|-------------------------------|
| °C | $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | °C | $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| x=0.5886 | | | x=0.7806 | | |
| 25.01 | 0.00000 | -1 | 25.03 | 0.00000 | -0.9 |
| 30.07 | 0.92567 | 2 | 30.03 | 0.78260 | 0.6 |
| 35.07 | 1.84788 | 0.8 | 35.05 | 1.57937 | 2 |
| 40.00 | 2.76540 | -3 | 39.95 | 2.36432 | -0.3 |
| 44.94 | 3.70341 | 1 | 44.94 | 3.17443 | -3 |
| | | | 49.95 | 4.00592 | 2 |
| x=0.6920 | | | | | |
| 25.06 | 0.00000 | -0.3 | | | |
| 30.01 | 0.83392 | 1 | | | |
| 35.05 | 1.69201 | -0.3 | | | |
| 40.01 | 2.54924 | -1 | | | |
| 44.99 | 3.42505 | 2 | | | |
| 50.00 | 4.31363 | -0.2 | | | |

TABLA 13

VALORES EXPERIMENTALES DE ΔV_L , DIFERENCIAS CON LA ECUACION DE AJUSTE, $\delta(\Delta V_L)$, PARA MEZCLAS DE DIFERENTES FRACCIONES MOLARES DE p-XILENO + n-HEXANO

| ===== | | | ===== | | |
|------------------------------|--|---|------------------------------|--|---|
| $\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$ | $\frac{\Delta V_L}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$ | $\frac{\Delta V_L}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
| x=0.2488 | | | x=0.4294 | | |
| 25.03 | 0.00000 | -0.4 | 25.03 | 0.00000 | 4 |
| 30.03 | 0.82645 | 3 | 30.03 | 0.75320 | -7 |
| 35.05 | 1.66444 | -5 | 35.05 | 1.54575 | -0.9 |
| 39.95 | 2.51729 | 0.6 | 39.95 | 2.33699 | 4 |
| 44.94 | 3.40318 | 4 | 44.94 | 3.15258 | 1 |
| 49.95 | 4.30372 | -2 | 49.95 | 3.98936 | -2 |
| x=0.3497 | | | x=0.5528 | | |
| 25.03 | 0.00000 | 4 | 25.03 | 0.00000 | 1 |
| 30.03 | 0.78367 | -7 | 30.03 | 0.73173 | -0.1 |
| 35.05 | 1.60737 | 0.4 | 35.05 | 1.48001 | -6 |
| 39.95 | 2.42588 | 3 | 39.95 | 2.24645 | 6 |
| 44.94 | 3.27259 | 1 | 44.94 | 3.02611 | 0.01 |
| 49.95 | 4.14128 | -2 | 49.95 | 3.83230 | -1 |

TABLA 13 (continuación)

| T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|-----------|---|--|-----------|---|--|
| x=0.5979 | | | x=0.7816 | | |
| 25.03 | 0.00000 | 0.2 | 25.18 | 0.00000 | -1 |
| 30.03 | 0.72086 | -1 | 30.12 | 0.67324 | 4 |
| 35.05 | 1.46190 | 1 | 35.06 | 1.34630 | -2 |
| 39.95 | 2.19556 | 0.4 | 40.06 | 2.04905 | -0.8 |
| 44.94 | 2.95510 | -2 | 44.99 | 2.75487 | 1 |
| 49.95 | 3.73594 | 0.7 | 49.99 | 3.47931 | -0.1 |
| x=0.6925 | | | x=0.9074 | | |
| 25.18 | 0.00000 | -1 | 30.12 | 0.00000 | -4 |
| 30.12 | 0.68989 | 0.6 | 35.06 | 0.65239 | 2 |
| 35.06 | 1.39647 | 6 | 40.06 | 1.31403 | -14 |
| 40.06 | 2.10975 | -5 | 44.99 | 2.00563 | 1 |
| 44.99 | 2.84263 | 0.2 | 49.99 | 2.69791 | 12 |
| 49.99 | 3.59548 | 1 | | | |

TABLA 14

VALORES EXPERIMENTALES DE ΔV_L , DIFERENCIAS CON LA ECUACION DE AJUSTE, $\delta(\Delta V_L)$, PARA MEZCLAS DE DIFERENTES FRACCIONES MOLARES DE m-XILENO + n-HEXADECANO

| $\frac{T}{^\circ\text{C}}$ | $\frac{\Delta V_L}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{T}{^\circ\text{C}}$ | $\frac{\Delta V_L}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{10^3 \delta(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------------|--|---|----------------------------|--|---|
| x=0.1823 | | | x=0.3528 | | |
| 25.06 | 0.00000 | -0.4 | 25.06 | 0.00000 | -0.5 |
| 30.01 | 1.18024 | -1 | 30.01 | 1.05198 | 0.4 |
| 35.05 | 2.39992 | 2 | 35.05 | 2.14082 | 2 |
| 40.01 | 3.60336 | -3 | 40.01 | 3.22393 | -0.8 |
| 44.99 | 4.83426 | 1 | 44.99 | 4.32999 | -2 |
| 50.00 | 6.07969 | 0.1 | 50.00 | 5.46320 | 1 |
| x=0.2674 | | | x=0.4434 | | |
| 25.01 | 0.00000 | -3 | 25.06 | 0.00000 | -0.5 |
| 30.07 | 1.14956 | 6 | 30.01 | 1.00139 | 2 |
| 35.07 | 2.28413 | 0.3 | 35.05 | 2.02995 | -2 |
| 40.00 | 3.41841 | -3 | 40.01 | 3.06231 | 0.6 |
| 44.94 | 4.57359 | -2 | 44.99 | 4.11137 | 1 |
| 49.99 | 5.77064 | 2 | 50.00 | -- | - |

TABLA 14 (continuación)

| ===== | | | | | |
|------------|---|--|------------|---|--|
| T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | T °C | ΔV_L $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $10^3 \delta(\Delta V_L)$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| $x=0.5548$ | | | $x=0.7116$ | | |
| 25.01 | 0.00000 | -2 | 25.06 | 0.00000 | 0.7 |
| 30.07 | 0.94078 | 3 | 30.01 | 0.81165 | -1 |
| 35.07 | 1.87499 | -0.4 | 35.05 | 1.65281 | 0.2 |
| 40.00 | 2.81108 | -0.9 | 40.01 | 2.48975 | 0.4 |
| 44.94 | 3.76144 | -1 | 44.99 | 3.34079 | 0.5 |
| 49.99 | 4.74727 | 0.9 | 50.00 | 4.20658 | -0.4 |
| $x=0.6457$ | | | $x=0.7781$ | | |
| 25.06 | 0.00000 | -1 | 25.01 | 0.00000 | -1 |
| 30.01 | 0.85503 | 1 | 30.07 | 0.78298 | 3 |
| 35.05 | 1.73724 | 2 | 35.07 | 1.56086 | -2 |
| 40.01 | 2.61075 | -3 | 40.00 | 2.34453 | -1 |
| 44.99 | 3.50837 | -0.1 | 44.94 | 3.14428 | 2 |
| 50.00 | 4.42175 | 0.8 | 49.99 | 3.96934 | -0.3 |
| $x=0.8689$ | | | $x=0.8689$ | | |
| 25.01 | 0.00000 | 0.1 | 40.00 | 2.15507 | -2 |
| 30.07 | 0.72001 | 1 | 44.94 | 2.89143 | 0.1 |
| 35.07 | 1.43617 | -2 | 49.99 | 3.63969 | -2 |

TABLA 15

COEFICIENTES DE LA ECUACION 2.37 Y DESVIACION ESTANDAR DE ΔV_L ,
 $\sigma(\Delta V_L)$, PARA LAS SUSTANCIAS PURAS

| | A_0 | A_1 | $10^4 A_2$ | $\frac{10^3 \sigma(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ |
|--------------|--------|-------|------------|--|
| p-Xileno | -3.024 | 0.116 | 1.8 | 2 |
| p-Xileno | -3.017 | 0.116 | 1.9 | 5 |
| p-Xileno | -3.019 | 0.115 | 1.9 | 5 |
| m-Xileno | -2.984 | 0.115 | 1.6 | 3 |
| m-Xileno | -2.965 | 0.114 | 1.8 | 4 |
| m-Xileno | -2.970 | 0.114 | 1.7 | 3 |
| n-Hexadecano | -6.316 | 0.244 | 3.3 | 1 |
| n-Hexadecano | -6.310 | 0.245 | 3.0 | 5 |
| n-Hexano | -4.210 | 0.157 | 4.5 | 1 |
| n-Hexano | -4.240 | 0.158 | 4.5 | 4 |

TABLA 16

COEFICIENTES DE LA ECUACION 2.37 Y DESVIACION ESTANDAR ΔV_L ,
 $\sigma(\Delta V_L)$, PARA MEZCLAS DE DIFERENTES FRACCIONES MOLARES DE p-
 XILENO DE SISTEMAS CONSTITUIDOS POR p-XILENO + n-ALCANOS.

| x | A_0 | A_1 | $10^4 A_2$ | $\frac{10^3 \sigma(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ |
|-------------------------|--------|-------|------------|--|
| p-Xileno + n-Hexano | | | | |
| 0.2438 | -3.809 | 0.142 | 4.1 | 4 |
| 0.3497 | -3.694 | 0.138 | 3.8 | 5 |
| 0.4294 | -3.550 | 0.132 | 3.7 | 6 |
| 0.5528 | -3.397 | 0.127 | 3.7 | 6 |
| 0.5979 | -3.407 | 0.129 | 2.8 | 1 |
| 0.6925 | -3.298 | 0.124 | 2.8 | 8 |
| 0.7816 | -3.210 | 0.121 | 2.5 | 3 |
| 0.9074 | -3.647 | 0.112 | 3.0 | 8 |
| p-Xileno + n-Hexadecano | | | | |
| 0.2546 | -5.591 | 0.217 | 2.5 | 6 |
| 0.3673 | -5.116 | 0.198 | 2.6 | 8 |
| 0.4746 | -4.779 | 0.186 | 2.2 | 6 |
| 0.5387 | -4.612 | 0.179 | 2.2 | 6 |
| 0.5886 | -4.393 | 0.170 | 2.2 | 3 |
| 0.6920 | -4.034 | 0.155 | 2.4 | 1 |
| 0.7806 | -3.743 | 0.144 | 2.2 | 2 |



TABLA 17

COEFICIENTES DE LA ECUACION 2.37 Y DESVIACION ESTANDAR DE ΔV_L ,
 $\sigma(\Delta V_L)$, PARA MEZCLAS DE DIFERENTES FRACCIONES MOLARES DE m-
 XILENO DEL SISTEMA m-XILENO + n-HEXADECANO

| x | A ₀ | A ₁ | 10 ⁴ A ₂ | $\frac{10^3 \sigma(\Delta V_L)}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ |
|--------|----------------|----------------|--------------------------------|--|
| 0.1823 | -5.789 | 0.225 | 2.5 | 3 |
| 0.2674 | -5.424 | 0.210 | 2.8 | 5 |
| 0.3528 | -5.072 | 0.194 | 3.3 | 2 |
| 0.4434 | -4.838 | 0.186 | 2.9 | 3 |
| 0.5548 | -4.441 | 0.171 | 2.5 | 2 |
| 0.6457 | -4.132 | 0.159 | 2.5 | 3 |
| 0.7116 | -3.959 | 0.153 | 2.2 | 3 |
| 0.7731 | -3.666 | 0.140 | 2.5 | 2 |
| 0.8689 | -3.411 | 0.132 | 1.9 | 4 |

TABLA 18

COEFICIENTES DE LA ECUACION 2.41, DESVIACION ESTANDAR DEL AJUSTE, σ .

| T/°C | A_0 | A_1 | $10^3 A_2$ | $\frac{10^3 \sigma}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{grado}^{-1}}$ |
|-------------------------|--------|--------|------------|---|
| p-Xileno + n-Hexadecano | | | | |
| 25 | 0.2605 | -0.130 | -5.4 | 1 |
| 30 | 0.2636 | -0.132 | -4.7 | 1 |
| 35 | 0.2667 | -0.134 | -3.9 | 1 |
| 40 | 0.2698 | -0.136 | -3.2 | 1 |
| 45 | 0.2730 | -0.138 | -2.4 | 1 |
| 50 | 0.2761 | -0.140 | -1.7 | 1 |
| p-Xileno + n-Hexano | | | | |
| 25 | 0.1803 | -0.075 | 20 | 0.5 |
| 30 | 0.1855 | -0.079 | 21 | 0.4 |
| 35 | 0.1894 | -0.079 | 18 | 0.3 |
| 40 | 0.1927 | -0.077 | 15 | 0.6 |
| 45 | 0.1979 | -0.081 | 16 | 0.9 |
| 50 | 0.2021 | -0.080 | 12 | 0.7 |

TABLA 18 (continuación)

| T/°C | A ₀ | A ₁ | 10 ³ A ₂ | $\frac{10^3 \sigma}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{grado}^{-1}}$ |
|-------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|---|
| m-Xileno + n-Hexadecano | | | | |
| 25 | 0.2604 | -0.137 | -0.7 | 0.9 |
| 30 | 0.2635 | -0.137 | -2.0 | 0.7 |
| 35 | 0.2665 | -0.137 | -3.3 | 0.7 |
| 40 | 0.2697 | -0.141 | -0.5 | 1.0 |
| 45 | 0.2728 | -0.141 | -1.7 | 1.0 |
| 50 | 0.2758 | -0.142 | -3.0 | 1.0 |

TABLA 19

COEFICIENTES DE LA ECUACION 2.42, DESVIACION ESTANDAR DEL AJUSTE, σ .

| ===== | | | |
|-------------------------|--------|------------|---|
| x | A_0 | $10^4 A_1$ | $\frac{10^4 \sigma (\partial v_L / \partial T)_p}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{grado}^{-1}}$ |
| <hr/> | | | |
| p-Xileno + n-Hexano | | | |
| 0 | 0.1592 | 8.56 | 5.0 |
| 0.1 | 0.1522 | 8.38 | 4.0 |
| 0.2 | 0.1458 | 8.13 | 2.0 |
| 0.3 | 0.1399 | 7.82 | 2.0 |
| 0.4 | 0.1347 | 7.45 | 1.0 |
| 0.5 | 0.1301 | 7.01 | 0.8 |
| 0.6 | 0.1260 | 6.50 | 0.8 |
| 0.7 | 0.1225 | 5.92 | 0.7 |
| 0.8 | 0.1196 | 5.28 | 0.9 |
| 0.9 | 0.1172 | 4.58 | 1.0 |
| 1 | 0.1155 | 3.81 | 2.0 |
| p-Xileno + n-Hexadecano | | | |
| 0 | 0.2449 | 6.22 | 0.09 |
| 0.1 | 0.2328 | 5.86 | 0.06 |
| 0.2 | 0.2204 | 5.49 | 0.05 |
| 0.3 | 0.2079 | 5.21 | 0.04 |

TABLA 19 (Continuación)

| x | A ₀ | 10 ⁴ A ₁ | $\frac{10^4 \sigma (\partial v_L / \partial T)_p}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{grado}^{-1}}$ |
|-------------------------|----------------|--------------------------------|---|
| 0.4 | 0.1952 | 4.93 | 0.03 |
| 0.5 | 0.1823 | 4.68 | 0.04 |
| 0.6 | 0.1692 | 4.45 | 0.04 |
| 0.7 | 0.1560 | 4.26 | 0.04 |
| 0.8 | 0.1426 | 4.10 | 0.04 |
| 0.9 | 0.1289 | 3.96 | 0.05 |
| 1 | 0.1151 | 3.86 | 0.06 |
| m-Xileno + n-Hexadecano | | | |
| 0 | 0.2450 | 6.16 | 0.2 |
| 0.1 | 0.2319 | 5.93 | 0.8 |
| 0.2 | 0.2190 | 5.63 | 2.0 |
| 0.3 | 0.2057 | 5.45 | 2.0 |
| 0.4 | 0.1926 | 5.19 | 2.0 |
| 0.5 | 0.1795 | 4.93 | 3.0 |
| 0.6 | 0.1664 | 4.66 | 2.0 |
| 0.7 | 0.1533 | 4.37 | 2.0 |
| 0.8 | 0.1402 | 4.08 | 1.0 |
| 0.9 | 0.1271 | 3.78 | 0.4 |
| 1.0 | 0.1139 | 3.47 | 0.7 |

TABLA 20

COEFICIENTES DE LA ECUACION 2.43 PARA MEZCLAS DE XILENOS +
n-ALCANOS A FRACCIONES MOLARES REDONDEADAS

| ===== | | | | | |
|-------------------------|------------|------------|-----|------------|------------|
| x | $10^3 A_0$ | $10^5 A_1$ | x | $10^3 A_0$ | $10^5 A_1$ |
| <hr/> | | | | | |
| p-Xileno + n-Hexano | | | | | |
| 0.1 | -2.63 | 2.95 | 0.6 | -6.98 | 7.90 |
| 0.2 | -4.66 | 5.20 | 0.7 | -6.11 | 6.85 |
| 0.3 | -6.19 | 6.85 | 0.8 | -4.64 | 5.20 |
| 0.4 | -7.02 | 7.90 | 0.9 | -2.67 | 2.95 |
| 0.5 | -7.25 | 8.25 | | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.1 | 0.88 | -1.24 | 0.6 | 2.18 | -3.54 |
| 0.2 | 1.46 | -2.58 | 0.7 | 1.96 | -3.08 |
| 0.3 | 1.94 | -3.02 | 0.8 | 1.54 | -2.32 |
| 0.4 | 2.22 | -3.46 | 0.9 | 0.82 | -1.36 |
| 0.5 | 2.30 | -3.60 | | | |
| m-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.1 | 0.01 | 0.39 | 0.6 | 0.06 | 1.14 |
| 0.2 | 0.22 | 0.08 | 0.7 | 0.07 | 0.93 |
| 0.3 | 0.03 | 0.97 | 0.8 | 0.08 | 0.72 |
| 0.4 | 0.04 | 1.06 | 0.9 | 0.09 | 0.44 |
| 0.5 | 0.05 | 1.15 | | | |

TABLA 21

COEFICIENTES DE AJUSTE DE LA EXPANSIVIDAD (grado^{-1}) FRENTE A LA TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$) PARA MEZCLAS DE XILENOS CON n-ALCANOS A FRACCIONES MOLARES REDONDEADAS.

| ===== | | | | | |
|-------------------------|------------|------------|-----|------------|------------|
| x | $10^4 A_0$ | $10^6 A_1$ | x | $10^4 A_0$ | $10^6 A_1$ |
| p-Xileno + n-Hexano | | | | | |
| 0.0 | 12.6 | 4.34 | 0.6 | 10.3 | 3.69 |
| 0.1 | 12.1 | 4.40 | 0.7 | 10.1 | 3.35 |
| 0.2 | 11.7 | 4.37 | 0.8 | 9.86 | 2.95 |
| 0.3 | 11.3 | 4.31 | 0.9 | 9.71 | 2.49 |
| 0.4 | 10.9 | 4.16 | 1.0 | 9.60 | 1.96 |
| 0.5 | 10.6 | 3.95 | | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.0 | 8.54 | 1.28 | 0.6 | 9.04 | 1.37 |
| 0.1 | 8.61 | 1.27 | 0.7 | 9.14 | 1.46 |
| 0.2 | 8.69 | 1.25 | 0.8 | 9.27 | 1.59 |
| 0.3 | 8.77 | 1.26 | 0.9 | 9.40 | 1.76 |
| 0.4 | 8.85 | 1.28 | 1.0 | 9.57 | 1.99 |
| 0.5 | 8.94 | 1.32 | | | |
| m-Xileno + n-Hexadecano | | | | | |
| 0.0 | 8.54 | 1.26 | 0.6 | 8.90 | 1.50 |
| 0.1 | 8.58 | 1.29 | 0.7 | 8.99 | 1.55 |
| 0.2 | 8.63 | 1.31 | 0.8 | 9.13 | 1.61 |
| 0.3 | 8.68 | 1.37 | 0.9 | 9.29 | 1.66 |
| 0.4 | 8.74 | 1.41 | 1.0 | 9.50 | 1.72 |
| 0.5 | 8.81 | 1.46 | | | |

TABLA 22

VOLUMENES DE EXCESO CALCULADOS DE LA ECUACION 2.44, V_c^E , y VOLU-
MENES DE EXCESO EXPERIMENTALES, V_e^E , A FRACCIONES MOLARES REDON-
DEADAS Y A DISTINTAS TEMPERATURAS

| ===== | | | | | |
|-----------------------------------|---------|---------|-----|---------|---------|
| x | V_c^E | V_e^E | x | V_c^E | V_e^E |
| ----- | | | | | |
| p-Xileno + n-Hexano, T = 40°C | | | | | |
| 0.1 | -0.1068 | -0.1002 | 0.6 | -0.2994 | -0.2996 |
| 0.2 | -0.1918 | -0.1868 | 0.7 | -0.2625 | -0.2602 |
| 0.3 | -0.2559 | -0.2534 | 0.8 | -0.1986 | -0.1951 |
| 0.4 | -0.2949 | -0.2959 | 0.9 | -0.1107 | -0.1071 |
| 0.5 | -0.3094 | -0.3116 | | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano, T= 40°C | | | | | |
| 0.1 | 0.0755 | 0.0651 | 0.6 | 0.2959 | 0.2889 |
| 0.2 | 0.1402 | 0.1303 | 0.7 | 0.2910 | 0.2863 |
| 0.3 | 0.1996 | 0.1884 | 0.8 | 0.2523 | 0.2512 |
| 0.4 | 0.2462 | 0.2357 | 0.9 | 0.1616 | 0.1652 |
| 0.5 | 0.2796 | 0.2701 | | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano, T = 45°C | | | | | |
| 0.1 | 0.0773 | 0.0711 | 0.6 | 0.2993 | 0.2964 |
| 0.2 | 0.1420 | 0.1393 | 0.7 | 0.2943 | 0.2915 |
| 0.3 | 0.2029 | 0.1985 | 0.8 | 0.2551 | 0.2537 |
| 0.4 | 0.2500 | 0.2458 | 0.9 | 0.1628 | 0.1655 |
| 0.5 | 0.2835 | 0.2793 | | | |

TABLA 23

VOLUMENES DE EXCESO EXPERIMENTALES DE SISTEMAS CONSTITUIDOS POR UN XILENO + UN n-ALCANO

| ===== | | | | | |
|-------------------------------------|--|--------|--|--------|--|
| x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | x | $\frac{V^E}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ |
| ----- | | | | | |
| p-Xileno + n-Hexano, a 313.15 K | | | | | |
| 0.0606 | -0.0640 | 0.4338 | -0.3049 | 0.6402 | -0.2841 |
| 0.0621 | -0.0621 | 0.4904 | -0.3123 | 0.6781 | -0.2673 |
| 0.1535 | -0.1487 | 0.5343 | -0.3118 | 0.7606 | -0.2237 |
| 0.3052 | -0.2531 | 0.5927 | -0.3030 | 0.7886 | -0.2048 |
| 0.3629 | -0.2856 | 0.6364 | -0.2905 | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano, a 313.15 K | | | | | |
| 0.1276 | 0.0834 | 0.6335 | 0.2903 | 0.7660 | 0.2687 |
| 0.3211 | 0.1997 | 0.6843 | 0.2887 | 0.7973 | 0.2528 |
| 0.4595 | 0.2593 | 0.7208 | 0.2836 | 0.8225 | 0.2362 |
| 0.5633 | 0.2813 | | | | |
| p-Xileno + n-Hexadecano, a 318.15 K | | | | | |
| 0.1403 | 0.1010 | 0.5912 | 0.2950 | 0.7442 | 0.2794 |
| 0.1494 | 0.1044 | 0.6065 | 0.2953 | 0.7563 | 0.2762 |
| 0.3471 | 0.2217 | 0.6604 | 0.2973 | 0.7867 | 0.2614 |
| 0.3618 | 0.2279 | 0.6745 | 0.2967 | 0.7973 | 0.2557 |
| 0.4871 | 0.2791 | 0.7094 | 0.2882 | 0.8394 | 0.2259 |
| 0.5032 | 0.2807 | 0.7225 | 0.2851 | 0.8480 | 0.2188 |

TABLA 24

EXPANSIVIDADES (grado^{-1}) A DIFERENTES TEMPERATURAS ($^{\circ}\text{C}$) DE
LOS COMPUESTOS PUROS

| ===== | | |
|---------------|-----------------------|----------------------------|
| T | Este trabajo | Bibliografía |
| <hr/> | | |
| n- Hexano | | |
| 25 | $1.369 \cdot 10^{-3}$ | $1.385 \cdot 10^{-3}$ (16) |
| 30 | $1.390 \cdot 10^{-3}$ | $1.405 \cdot 10^{-3}$ |
| 40 | $1.434 \cdot 10^{-3}$ | $1.452 \cdot 10^{-3}$ |
| n- Hexadecano | | |
| 25 | $8.85 \cdot 10^{-4}$ | $8.84 \cdot 10^{-4}$ (1) |
| 30 | $8.92 \cdot 10^{-4}$ | $8.90 \cdot 10^{-4}$ |
| 40 | $9.04 \cdot 10^{-4}$ | $9.03 \cdot 10^{-4}$ |

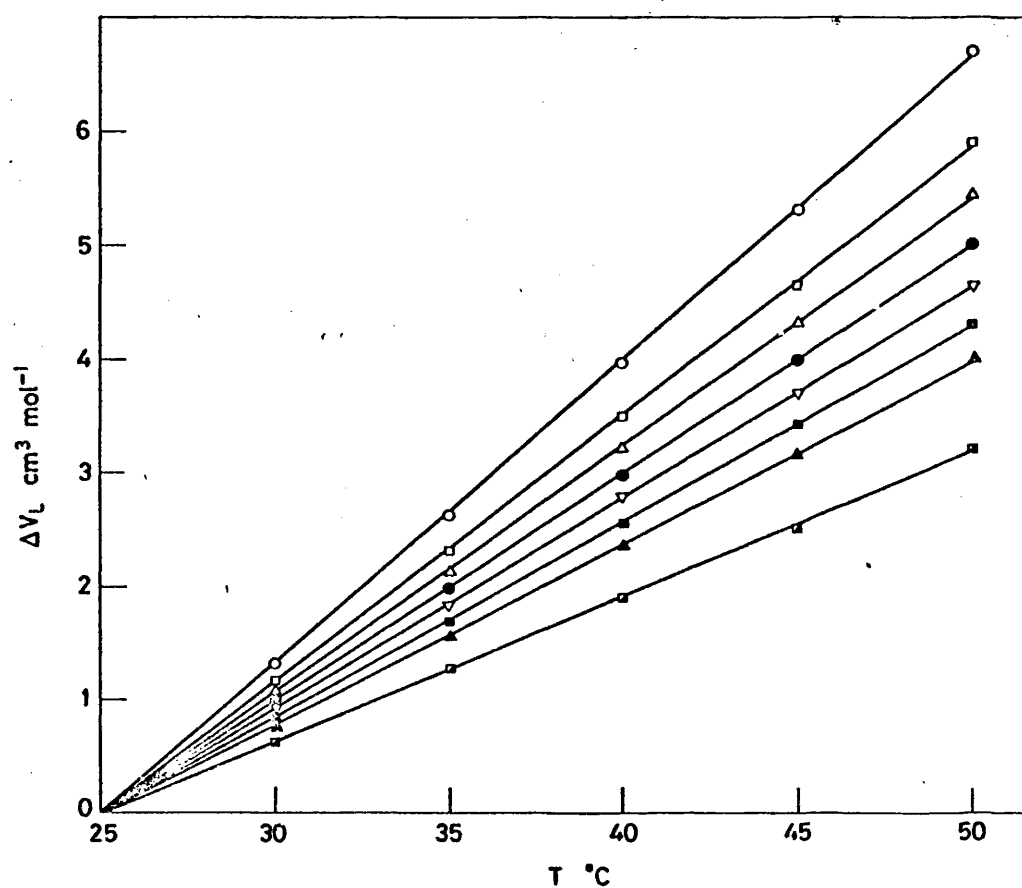


FIGURA 16

Valores experimentales de ΔV_L frente a la temperatura para mezclas de p-Xileno + n-Hexadecano de las siguientes composiciones (expresadas en fracciones molares de p-Xileno): ○, 0.0000; ◻, 0.2546; △, 0.3673; ●, 0.4746; ▽, 0.5885; ■, 0.6920; ▲, 0.7806; ◼, 1.0000

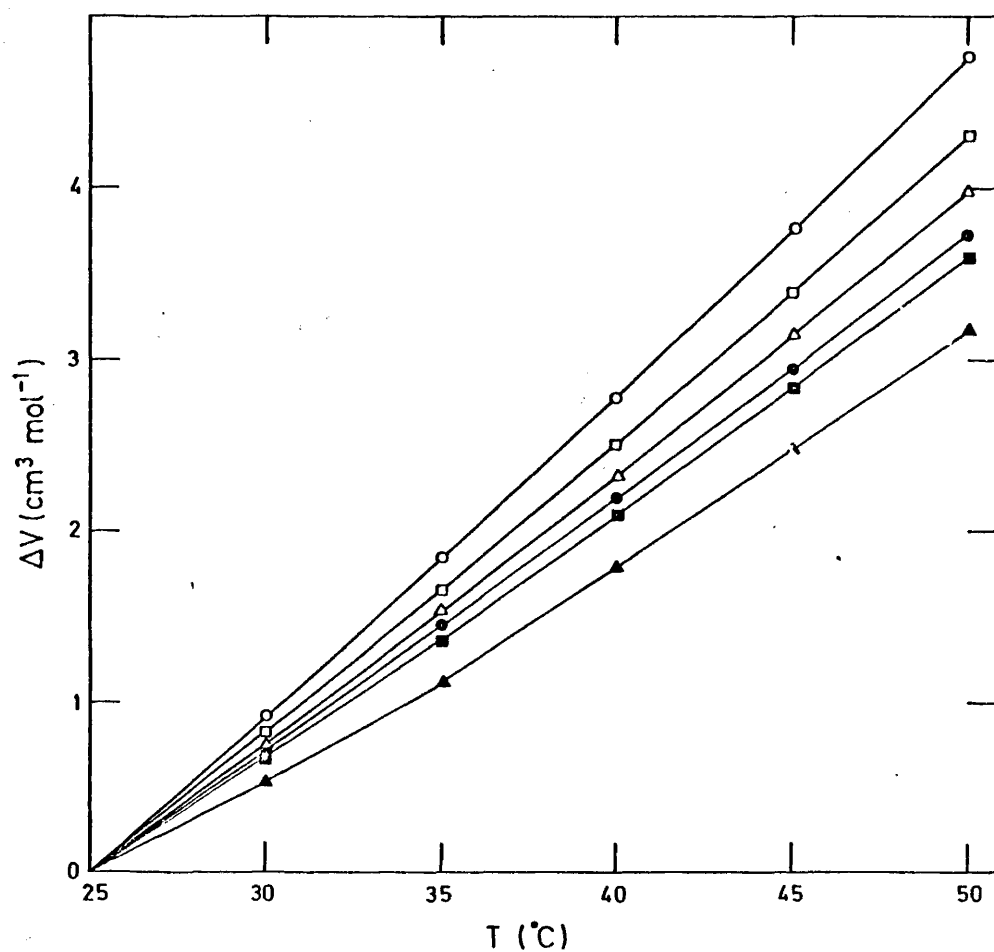


FIGURA 17

Valores experimentales de ΔV_1 frente a la temperatura para mezclas de p-Xileno + n-Hexano de las siguientes composiciones (expresadas en fracciones molares de p-Xileno): ○, 0.0000; □, 0.2488; △, 0.4294; ●, 0.5979; ■, 0.6925; ▲, 0.9074

126

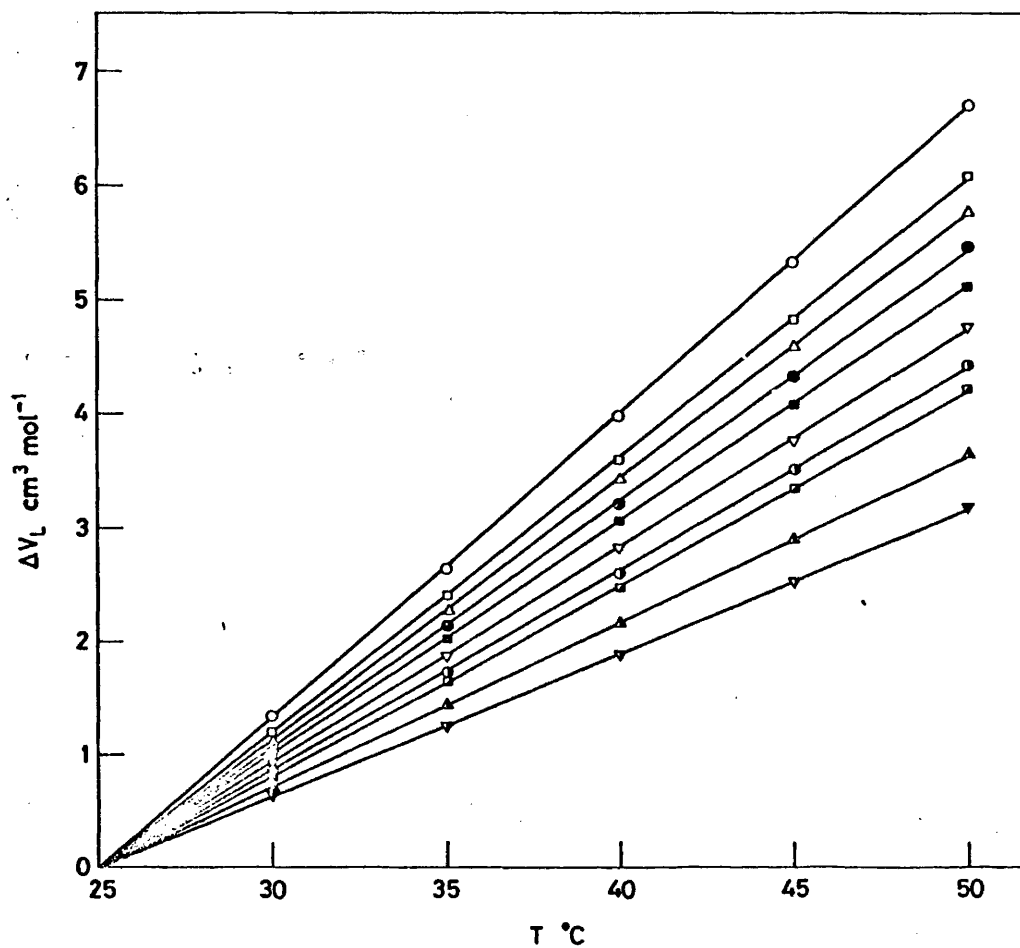


FIGURA 18

Valores experimentales de ΔV_L frente a la temperatura para mezclas de m-Xileno + n-Hexadecano de las siguientes composiciones (expresadas en fracciones molares de m-Xileno): \circ , 0.0000; \square , 0.1823; \triangle , 0.2674; \diamond , 0.3528; \blacksquare , 0.4434; ∇ , 0.5548; \circ , 0.6457; \blacksquare , 0.7116; \triangle , 0.8689; ∇ , 1.0000

FIGURA 19

Valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ frente a la fracción molar de p-Xileno para el sistema p-Xileno + n-Hexadecano.

Los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ se han obtenido de las tablas 11 y 12.

En la parte superior de la figura se han representado los resultados obtenidos a 25°C y en la inferior a 50°C.

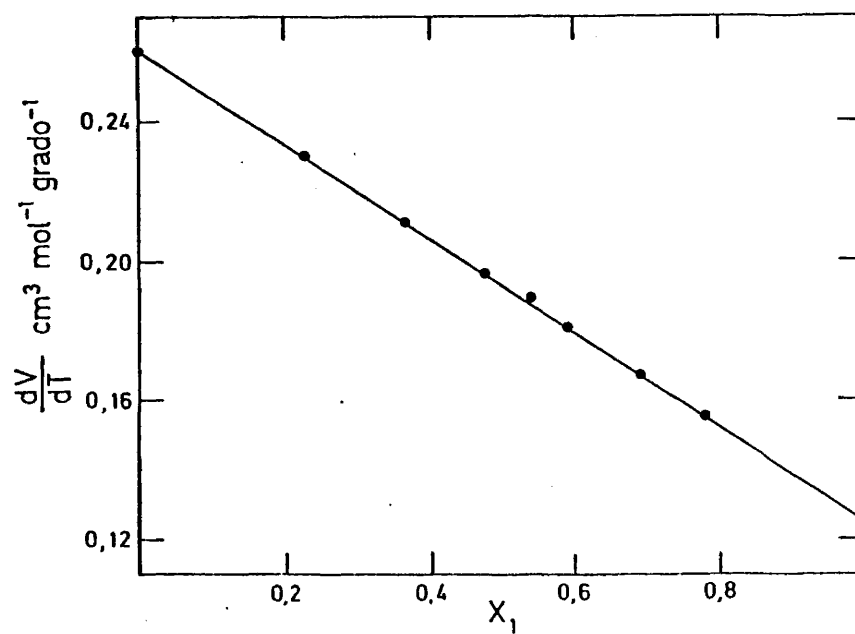
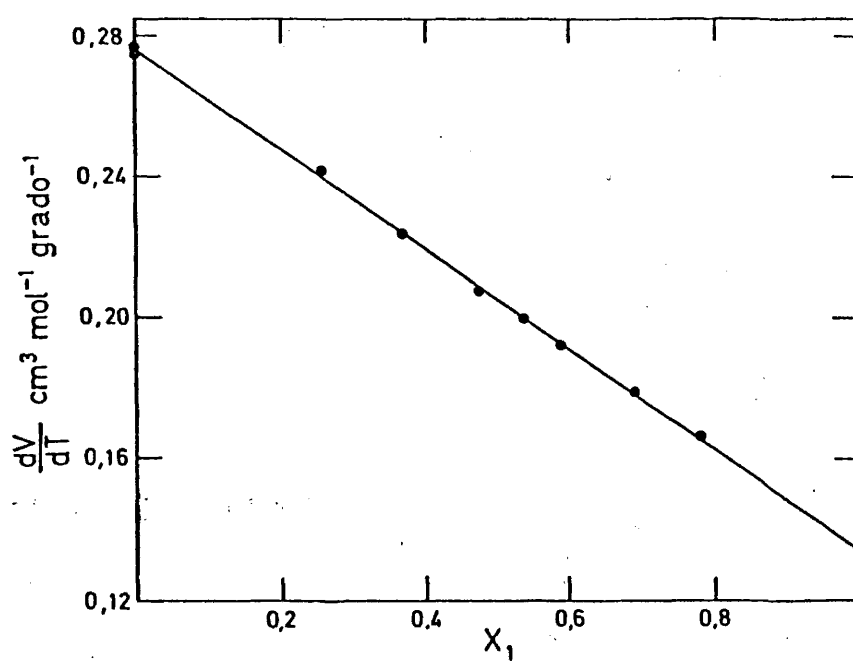


FIGURA 19

FIGURA 20

Valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ frente a la fracción molar de p-Xileno para el sistema p-Xileno + n-Hexano. Los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ se han obtenido de las tablas 11 y 13.

En la parte superior de la figura se han representado los resultados obtenidos a 25°C y en la inferior a 50°C.

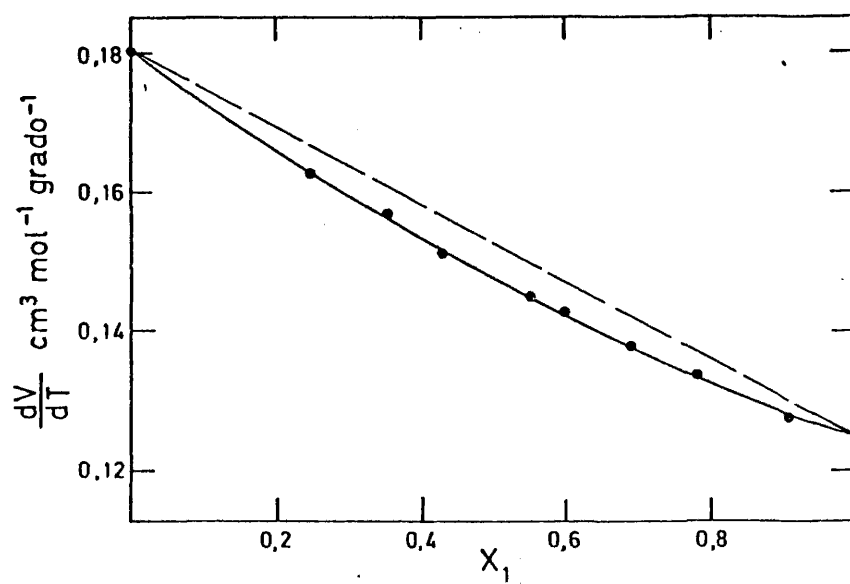
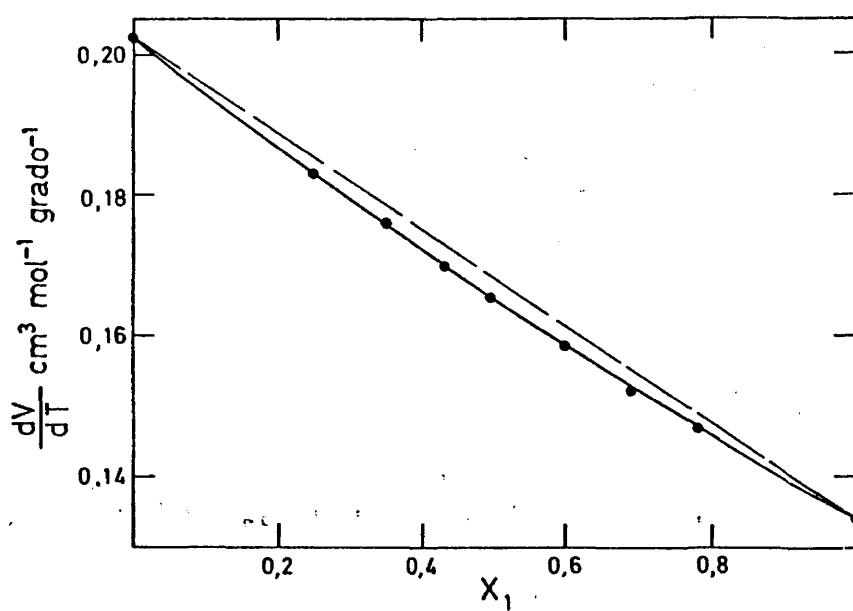


FIGURA 20

FIGURA 21

Valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ frente a la fracción molar de m-Xileno para el sistema m-Xileno + n-Hexadecano. Los valores de $(\partial v_L / \partial T)_p$ se han obtenido de las tablas 11 y 14.

En la parte superior de la figura se han representado los resultados obtenidos a 25°C y en la inferior a 50°C.

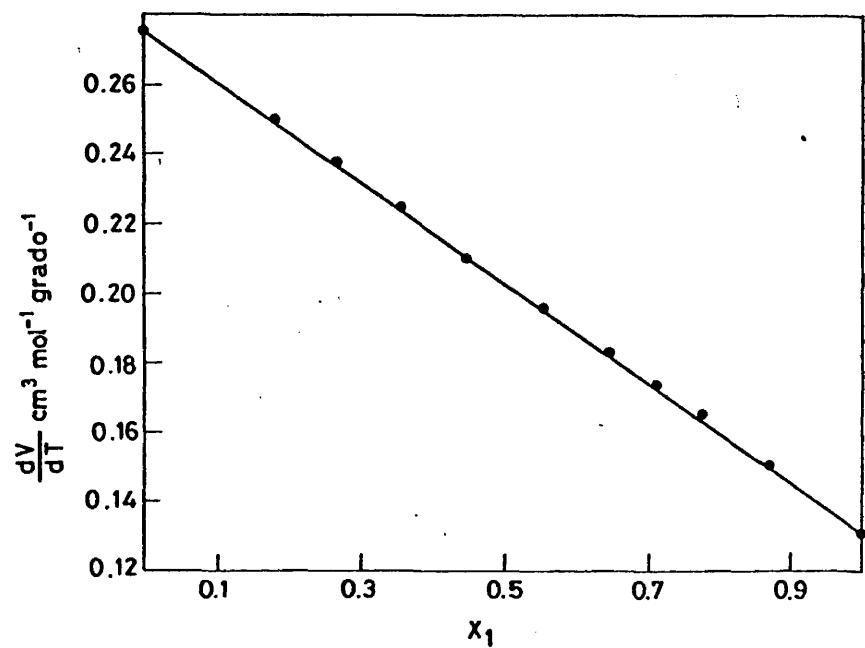
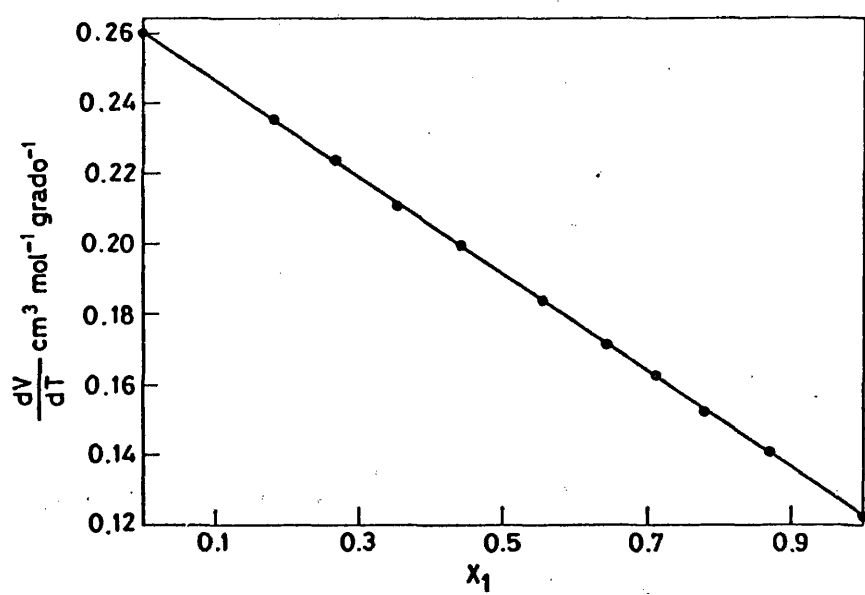


FIGURA 21

FIGURA 22

Volúmenes de exceso de mezclas de p-Xileno + un n-Alcano a distintas temperaturas. Los puntos representan los valores obtenidos experimentalmente por un procedimiento dilatométrico semicontinuo y corresponden a: \square , p-Xileno + n-Hexadecano a 40°C; Δ , p-Xileno + n-Hexadecano a 45°C; \circ , p-Xileno + n-Hexano a 40°C.

La línea de trazo continuo se ha obtenido para cada mezcla integrando, para todo el rango de fracciones molares, las correspondientes ecuaciones de $(\partial v^E / \partial T)_P$.

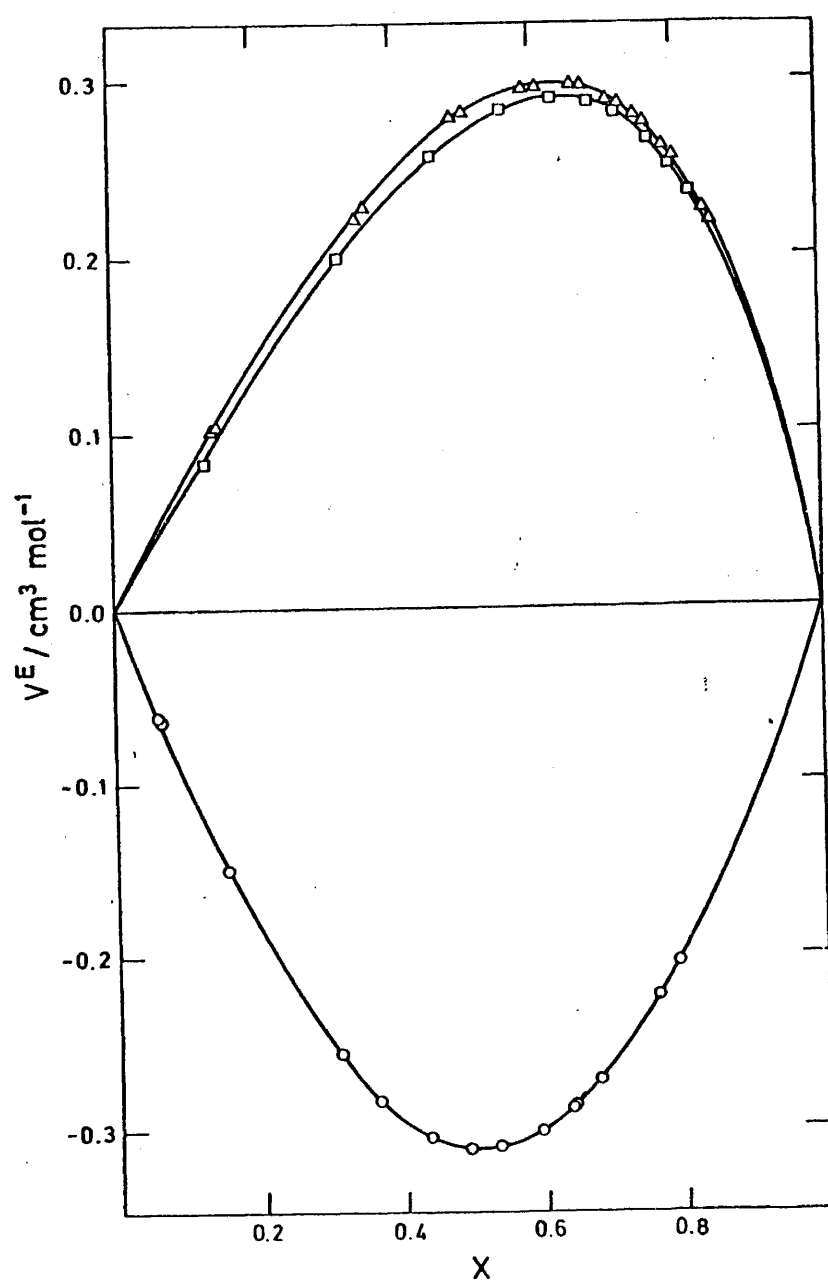


FIGURA 22

BIBLIOGRAFIA

- 1.- F.D. Rossini y col. "*Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hidrocarbons and Related Compounds*". American Petroleum Institut. Research Project 44. 1954.
- 2.- R.R. Dreisbach. "*Advances in Chemitry Series*". American Chemical Society. Washington, DC. N°15. 1955.
- 3.- C.P. Monaghan, E.J. O'Brien, M.L. Good. *J. Chem. Education*. 1978, 55, 734.
- 4.- E.A. Guggenheim. *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1937, 33, 151.
- 5.- O. Redlich, A. Kister. *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 345.
- 6.- G. Scatchard. *Chem. Rev.* 1949, 44, 7.
- 7.- K. N. Marsh, Burfitt. *J. Chem. Thermodynamics*. 1975, 7, 955.
- 8.- J. Timmermans. "*Physico-Chemical Constants of Binary Systems*" Interscience: New York, 1959, Vol 1.
- 9.- R. Battino. *Chem. Rev.* 1971, 71, 5.
- 10.- Y.P. Handa, G.C. Benson. *Fluid Phase Equilibria*. 1979, 3, 185.
- 11.- T.M. Letcher. *J. Chem. Thermodynamics*. 1972, 4, 173.
- 12.- M. Díaz Peña, J. Núñez. *An. Quím.* 1974, 70, 678.
- 13.- R. Sánchez Pajares, J. Nuñez. Comunicación personal.
- 14.- A. Lainez. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1982.
- 15.- B.S. Mahl, R.K. Nigam, S.L. Chopra, P.P. Singh. *J. Chem. Thermodynamics*. 1971, 3, 363.
- 16.- R.A. Orwoll, P.J. Flory. *J. Amer. Chem. Soc.* 1967, 89, 6814.
- 17.- M. Cáceres. Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense. Madrid 1978.

134

CAPITULO IV

TRATAMIENTO TEORICO

4.1.-INTRODUCCION A LAS TEORIAS DE DISOLUCIONES

Tradicionalmente el estudio del estado líquido ha sido abordado viéndole como un sólido poco ordenado y generalmente poco denso o como un fluido bastante denso. El estudio de un líquido desde este último punto de vista requiere un gran número de términos en el desarrollo del Virial y la resolución de un problema de n cuerpos para la obtención de B_n . Este método de series ya presenta grandes dificultades en el cálculo cuando se aplica a gases densos y es inaplicable cuando el sistema es un líquido, ya que, en el punto de condensación la función $P(\rho)$ tiene una singularidad¹⁾. Será preciso, por tanto, utilizar otros procedimientos para estudiar el estado líquido.

Cualquier intento de aproximación exacta al estudio del estado líquido requiere de una manera u otra el tratamiento de un sistema que contiene del orden de 10^{20} moléculas. Es por esto que resultan de gran interés las teorías aproximadas del estado líquido.

El punto de partida de las teorías de disoluciones fue el trabajo de Van der Waals y su escuela (1890-1900). El aplicó su ecuación de estado, enunciada para compuestos puros, a mezclas; en éstas las cantidades características a y b de su ecuación de estado se suponen dependientes de la composición media pero, por lo demás, la mezcla se trata igual que un compuesto puro. Por tanto, ya en esta teoría aparece una característica general de todas las teorías de disoluciones: el enunciado de unas reglas de combinación referentes a la energía y geometría moleculares

para pasar de los líquidos puros a las mezclas. La ecuación de Van der Waals, sin embargo, no permite realizar un tratamiento cuantitativo de las propiedades termodinámicas de los líquidos.

La evidencia experimental de que el estado líquido tenía muchas cosas en común con un cristal (orden de corto alcance, gran número de moléculas formando la primera capa de coordinación, etc .) fue la causa de que, entre 1925 y 1930, se hicieran varios intentos para obtener una teoría de disoluciones basada en un modelo de red. El mas completo y riguroso desarrollo de este modelo fue hecho por Guggenheim en su teoría de disoluciones regulares²⁾. Esta teoría esta basada en la idea de que el cambio de las propiedades termodinámicas de la mezcla se puede expresar en términos de la función de partición del cristal. Sin embargo, los resultados cuantitativos de este modelo estan en completo desacuerdo con los resultados experimentales, siendo incapaz de hacer predicciones del cambio en la mezcla de cantidades relacionadas con la ecuación de estado (volumen, compresibilidad, etc...)

Lennard-Jones y Devonshire dieron, en 1937, un paso decisivo a la hora de profundizar en el conocimiento del estado líquido³⁾ elaborando una teoría de volumen libre (o modelo de celda). Este modelo había sido utilizado ya por otros autores, principalmente por Eyring y sus colaboradores; sin embargo, Lennard-Jones y Devonshire fueron los primeros en usarlo para expresar propiedades termodinámicas en términos de fuerzas intermoleculares.

Este modelo, aunque sobreestima el orden local que existe en un líquido, permite visualizar algunos de los principales factores que determinan las propiedades termodinámicas de los líquidos. En 1950 Prigogine y Garikian⁴⁾ lo extendieron a sistemas multicomponentes e introdujeron una ecuación de estado que tuvo un gran éxito en la predicción de relaciones entre las fuerzas intermoleculares y las funciones de exceso. De todas maneras el modelo era incapaz de explicar muchas propiedades importantes de disoluciones por lo que se hizo necesario desarrollar nuevas aproximaciones.

Longuet-Higgins⁵⁾ publicó en 1951 su teoría de disoluciones conformes, cuyo punto de partida fue el teorema de los estados correspondientes, y mostró las posibilidades de este en el campo de los sistemas multicomponentes. Prigogine y sus colaboradores⁶⁾, combinando las ventajas del modelo de celda y de disoluciones conformes, enunciaron su modelo de potencial medio en 1956 y haciendo uso de este modelo Prigogine⁷⁾ extendió más tarde a mezclas su formulación del teorema de los estados correspondientes para moléculas poliméricas.

Basándose fundamentalmente en las ideas de Prigogine, Flory formuló en 1964 su teoría⁸⁻¹¹⁾ para mezclas de moléculas de cadena y más adelante, en 1969, Patterson y sus colaboradores¹²⁻¹⁴⁾ hicieron una generalización de la teoría de los estados correspondientes de Prigogine que comprende, formalmente, la teoría de Flory como caso particular.

Las teorías de estados correspondientes dan bastante buenos

resultados; sin embargo, no tienen en cuenta los efectos que aparecen en una mezcla de moléculas de diferente forma. Estos efectos son debidos a la presencia de un orden orientacional de corto alcance¹⁵⁻¹⁸⁾ en los líquidos compuestos de moléculas altamente anisotrópicas, tales como los n-alcanos. Si se mezclan dos líquidos de diferente forma molecular y, por lo tanto, distinto grado de orden orientacional existe un decrecimiento de orden con la correspondiente contribución a las diversas propiedades termodinámicas de la mezcla. Existe aún otro efecto, recientemente puesto de manifiesto, debido al distinto grado de impedimento estérico de las moléculas de compuestos isómeros¹⁹⁻²¹⁾, que tampoco es tenido en cuenta por las teorías de disoluciones.

Ya que ninguna de las teorías del estado líquido, mas frecuentemente utilizadas, ha tenido en cuenta, a la hora de su formulación, la disposición intermolecular real, las contribuciones a las propiedades termodinámicas derivadas de ella se viene evaluando a posteriori y fundamentalmente de una forma cualitativa.

En este capítulo emplearemos nuestros resultados experimentales para hacer un análisis de la teoría de Prigogine-Flory-Patterson.

4.2.-OBTENCION DE LA ECUACION DE ESTADO

Ya que la primera etapa, a la hora de formular una teoría de estados correspondientes, es obtener una ecuación de estado²²⁾, analizaremos los principales puntos que nos llevan a obtener las ecuaciones de Flory y Patterson. Recordaremos que la ecuación de estado de Flory puede obtenerse formalmente de la enunciada por Patterson y que ambas tienen como punto de partida las ideas propuestas por Prigogine. Es por esto por lo que, en general, se hace referencia a la teoría de Prigogine-Flory-Patterson (P-F-P). Estos autores formulan su función de partición para líquidos con moléculas de cadena, utilizando un modelo para dichas cadenas que consiste en suponerlas divididas en r segmentos, cuya definición se fija posteriormente. Para obtener una ecuación de estado desde el punto de vista teórico es necesario partir de una serie de hipótesis acerca de las fuerzas generalizadas y los parámetros externos del sistema.

Si se admite que los grados de libertad traslacionales se pueden separar de los grados de libertad internos y se aplica el modelo de celda para obtener la integral de configuración, la función de partición que se obtiene es

$$z = e^{-\frac{N\psi(0)}{2KT}} (V_L)^N \left[\frac{f_{int}}{\Lambda^3} \right]^N \quad (4.1)$$

donde f_{int} es la función de partición interna de una molécula; N es el número de moléculas; V_L es el volumen libre, cuyo significado viene a ser el del volumen del que dispone el c.d.m de la

molécula según se mueve en el volumen V que limita al fluido; $\Psi(0)$ es el mínimo de la función $\Psi(r)$, que es el campo existente dentro de cada celda; finalmente Λ es

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mKT)^{1/2}}, \text{ siendo } m \text{ la masa de la molécula.}$$

Al escribir, en esta expresión, la energía total como $\frac{N\Psi(0)}{2}$ suponemos que la interacción es binaria y aditiva.

Con la función de partición podemos obtener la ecuación de estado mediante la relación

$$p = KT(\partial \ln z / \partial V)_{T,N} \quad (4.2)$$

de modo que, sustituyendo la ecuación 4.1 en la 4.2, tendremos

$$p = NKT(\partial \ln V_L / \partial V)_{T,N} - \frac{N}{2}(\partial \Psi(0) / \partial V)_{T,N} + NKT(\partial \ln f_{\text{int}} / \partial V)_{T,N} \quad (4.3)$$

Existen, pues, tres contribuciones a la ecuación de estado: la de volumen libre, la de energía de interacción intermolecular y la de la función de partición interna. Dependiendo de las hipótesis que utilicemos para obtener cada una de las distintas contribuciones a la ecuación de estado obtendremos distintas expresiones para la misma.

Contribución de la función de partición interna

Muchos autores, al formular su ecuación de estado, han supuesto que la función de partición interna, f_{int} , es independiente del volumen por lo que no contribuye a la ecuación de estado de acuerdo con la ecuación 4.3.

La realidad, sin embargo, es que admitir que la función de

partición interna (a la que contribuyen fundamentalmente la rotación y vibración moleculares) no depende del medio que rodea a la molécula o, lo que es lo mismo, no depende del volumen, solo es válido cuando las moléculas son esféricas y el fluido es monoatómico. Puede ser razonable para fluidos constituidos por moléculas no polares de pocos átomos, pero resulta evidente que al tratar con moléculas grandes, como las que nosotros estamos estudiando, suponer que f_{int} es independiente del volumen no parece razonable.

El modelo propuesto por Prigogine⁷⁾, que es el utilizado por Flory y Patterson, consiste en suponer que los modos normales de oscilación de una cadena aislada pueden separarse en dos grupos: internos (o intramoleculares) y externos (o intermoleculares). El primer grupo comprende los modos de frecuencia mas alta y se supone que son insensibles al medio que rodea a la molécula. En el segundo, se agrupan los de frecuencia mas baja que se ven afectados por las interacciones con las moléculas vecinas debido a estar sujetos a potenciales intramoleculares mucho menos restrictivos; es válido suponer entonces que estos potenciales pueden ser despreciados y considerar estos modos como traslacionales y por lo tanto externos.

Resulta entonces que, para una molécula de cadena constituida por r segmentos, los grados de libertad son $3rc$, con $c < 1$. Se supone que el factor c tiene en cuenta las restricciones que un segmento determinado sufre por parte de los segmentos vecinos de la cadena. El considerar las restricciones de esta manera es in-

tuitivo, no existiendo, de momento, una justificación rigurosa de tal hipótesis.

Teniendo en cuenta la ecuación 4.1 y aplicando las ideas de P-F-P podemos escribir

$$z = \left(\frac{V^{1/3} L}{\Lambda} \right)^{3rNc} e^{-\frac{N\psi(0)}{2KT}} (f(T))^N \quad (4.4)$$

donde $f(T)$ es la función de partición interna por molécula, una vez deducidos los grados de libertad intermoleculares.

La ecuación 4.4 no es rigurosa ya que lo que se ha hecho es pasar la dependencia de f_{int} del volumen al término de volumen libre. No obstante, debido a los resultados obtenidos, puede considerarse como una buena aproximación al estado líquido.

Contribución de la energía de interacción intermolecular

$\psi(0)$ es la energía de interacción entre una molécula dada y todas las que la rodean. Se obtendrá sumando todas las interacciones pares entre la molécula j , escogida arbitrariamente, y todas las demás. Es evidente que tal cálculo requiere el conocimiento de la función de correlación par $g^2(r_{12})$.

Flory ha supuesto que esta función es independiente del volumen⁸⁾ y ha tomado la energía intermolecular inversamente proporcional al volumen. Haciendo, además, la aproximación¹⁰⁾ de que en el límite de partículas grandes, tales que el rango de las interacciones moleculares, tanto atractivas como repulsivas, es pequeño comparado con el diámetro molecular y con la distancia entre los límites de los dominios de las moléculas vecinas

la energía intermolecular puede ser tratada como interacciones entre las superficies de moléculas vecinas. De acuerdo con esto podremos escribir

$$\psi(0) = - \frac{rs\eta}{v} \quad (4.5)$$

donde η caracteriza la interacción media entre un par de segmentos, s es la superficie de un segmento y v es el volumen por segmento.

Contribución del Volumen Libre

El cálculo exacto del volumen libre es un problema difícil, incluso para los modelos teóricos mas sencillos; es por esto que se emplea, en general, un volumen libre aproximado.

Flory ha empleado la expresión de volumen libre que se obtiene cubicando los resultados de Tonks²³⁾, para un líquido de esferas rígidas en una dimensión. Esta expresión es la misma que la obtenida por Eyring y Hirschfelder²⁴⁾.

$$V_L = \gamma v^* (\tilde{v}^{1/3} - 1)^3 \quad (4.6)$$

donde V_L es el volumen libre por segmento, v^* el volumen neto por segmento, \tilde{v} el volumen reducido por segmento y γ es una constante geométrica.

4.2.1.- Ecuación de Estado de Flory

Para obtener la función de partición de Flory y colaboradores^{8,9)} hay que combinar estas tres contribuciones, incluyendo además un factor combinatorial Z^+ que tiene en cuenta, en térmi-

nos del modelo de red el número de maneras de colocar los segmentos de las N moléculas en una disposición espacial de rN sitios. Este factor es, según Flory, independiente de la temperatura y el volumen, por lo que no influye en la obtención de la ecuación de estado y pueden suponerse incluidas en él todas las contribuciones independientes del volumen.

Con todo ello Flory obtiene la siguiente expresión para la función de partición

$$z = Z^+ \left\{ \gamma \left(\tilde{v}^{1/3} - v^{*1/3} \right)^3 \right\}^{rNc} \exp \left\{ - \frac{N\psi(0)}{2KT} \right\} \quad (4.7)$$

Aplicando la relación 4.2 y definiendo las magnitudes reducidas como

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad (4.8)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{sv^*cRT}{s\eta} \quad (4.9)$$

$$p = \frac{p}{p^*} = \frac{2pv^{*2}}{s\eta} \quad (4.10)$$

donde asterico y tilde representan magnitud característica y reducida adimensional respectivamente, se obtiene la ecuación de estado de Flory en forma reducida

$$\tilde{p}\tilde{v} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3}-1)} - \frac{1}{\tilde{v}T} \quad (4.11)$$

Esta ecuación es idéntica a la obtenida por Eyring y Hirschfelder²⁴⁾ empleando el modelo de celda, ya que la función de partición de estos autores y la ecuación 4.7 se diferencian únicamente en el exponente del término de volumen libre, lo cual im-

plica una distinta definición de las magnitudes características.

4.2.2.-Ecuación de Estado de Patterson

Patterson y colaboradores¹²⁾ han empleado como función de partición la obtenida por Eyring y Hirschfelder empleando el modelo de celda, utilizando una dependencia de la energía potencial intermolecular, U , con el volumen de tipo Lennard-Jones, esto es

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (4.12)$$

esta ecuación se puede escribir como

$$U = U_0 \left[-\frac{n}{n-m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m + \frac{m}{n-m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right] \quad (4.13)$$

donde U_0 y r_0 se relacionan con A y B según las expresiones

$$A = U_0 \frac{m}{n-m} r_0^n \quad (4.14)$$

$$B = U_0 \frac{n}{n-m} r_0^m \quad (4.15)$$

siendo U_0 el mínimo de energía potencial y r_0 distancia intermolecular en el punto de mínima energía potencial. El valor de m es aproximadamente 6 mientras que el de n puede variar entre 11 y 13. Se utiliza con cierta frecuencia, y así lo haremos nosotros, el valor de $n=12$.

La expresión 4.13 en forma reducida es

$$\tilde{U} = \frac{1}{n-m} (-n\tilde{v}^{-m/3} + n\tilde{v}^{-n/3}) \quad (4.16)$$

donde tilde vuelve a significar magnitud reducida adimensional.

Con todo ello la ecuación de estado reducida toma la forma

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{T} = \left(1 - b\tilde{v}^{-1/3}\right)^{-1} - \frac{mn}{3(n-m)T} (\tilde{v}^{-n/3} - \tilde{v}^{-m/3}) \quad (4.17)$$

$$\text{donde } b = (r_0/\sigma) = (m/n)^{1/n-m} \quad (4.18)$$

siendo σ la distancia intermolecular a la cual la energía se hace cero.

Para obtener la ecuación 4.11 a partir de la 4.17 basta hacer $m=3$ y $n=\infty$.

4.3.-FORMULACION DE LA TEORIA PARA MEZCLAS BINARIAS

4.3.1.-Parámetros característicos de las mezclas

En las teorías que venimos estudiando se supone que las ecuaciones obtenidas para los compuestos puros son válidas para las mezclas, una vez hecha la aproximación de distribución al azar de los segmentos de las dos clases, unos con respecto a otros, en la mezcla⁹⁾. El paso de compuestos puros a mezclas supone simplemente definir, mediante unas reglas de combinación, los parámetros característicos de la mezcla a partir de los parámetros de los compuestos puros. En el momento de proponer estas reglas de combinación habrá que tener en cuenta el tipo de interacción que se va a considerar entre las moléculas de los dos componentes.

La hipótesis mas sencilla¹⁴⁾ considera que no existe interacción entre los grados de libertad externos de las moléculas de ambos componentes, lo cual implica escribir la entropía característica de la mezcla, S^* , como

$$S^* = x_1 S_1^* + x_2 S_2^* \quad (4.19)$$

y la energía característica de la mezcla, U^* , como

$$U^* = x_1 U_1^* + x_2 U_2^* \quad (4.20)$$

donde las magnitudes subindicadas se refieren a cada uno de los dos componentes de la mezcla. La ecuación 4.20 sin embargo solo es válida para mezclas de polímeros (r-meros) de segmentos químicamente idénticos. En los demás casos, debido a una interacción energética neta entre los dos componentes, el valor de U^* se altera. Normalmente, para tener en cuenta este hecho

se añade a la ecuación 4.20 un término que, dependiendo de los autores, incluye un número mayor o menor de efectos.

Flory y colaboradores¹⁰⁾ consideran que el valor de U^* de la mezcla difiere del valor dado por la ecuación 4.20 debido a la diferencia energética entre los contactos 1-2 con respecto a los 1-1 y 2-2. Para obtener su expresión de U^* estos autores argumentan como sigue: Si llamamos $-\eta_{ij}/v$ a la energía asociada a un contacto $i-j$ y A_{ij} al número de los mismos, entonces la energía, U , de la mezcla será

$$-U = (A_{11}\eta_{11} + A_{22}\eta_{22} + A_{12}\eta_{12})/v \quad (4.21)$$

Para evaluar los coeficientes A_{ij} seguiremos suponiendo que la energía intermolecular puede ser tratada como una energía de interacción entre la superficie de moléculas vecinas y por lo tanto, podremos escribir

$$2A_{11} + A_{12} = s_1 r_1 N_1 \quad (4.22)$$

$$2A_{22} + A_{12} = s_2 r_2 N_2 \quad (4.23)$$

donde recordaremos, s_i es la superficie del segmento i , r_i es el número de éstos para la molécula i y N_i es el número de las mismas; de acuerdo con esto el producto $s_i r_i N_i$ representa la superficie total que, a efectos de interacción, presenta la molécula i .

Si sustituimos las expresiones 4.22 y 4.23 en la ecuación 4.21 se obtiene

$$-U = (s_1 r_1 N_1 \eta_{11} + s_2 r_2 N_2 \eta_{22} - A_{12} \Delta\eta)/2v \quad (4.24)$$

$$\text{siendo } \Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \quad (4.25)$$

Si ahora se define una nueva magnitud θ_i , llamada fracción de superficie como

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = s_2 r_2 N_2 / \bar{s} \bar{r} N \quad (4.26)$$

resultará

$$A_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1 \quad (4.27)$$

En la expresión 4.26 \bar{r} es el número medio de segmentos en la mezcla definido como

$$\bar{r} = (r_1 N_1 + r_2 N_2) / N \quad (4.28)$$

s es el número medio de superficie de contacto intermolecular por segmento,

$$\bar{s} = (s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2) / \bar{r} N \quad (4.29)$$

y N es el número total de moléculas

$$N = N_1 + N_2. \quad (4.30)$$

Haciendo uso de las definiciones

$$U_i^* = p_i^* V_i^* \quad (4.31)$$

$$p_i^* = s_i \eta_{ii} / 2 v_i^{*2} \quad (4.32)$$

$$V_i^* = r_i v_i^* N_A \quad (4.33)$$

donde N_A es el número de Avogadro, v_i^* es el volumen neto por segmento del componente i y V_i^* el volumen neto por mol del componente i; y teniendo en cuenta, además, que Flory supone en su teoría que $v_1^* = v_2^*$ la ecuación 4.24 toma la forma

$$U = U_1^* N_1 / \bar{v} N_A + U_2^* N_2 / \bar{v} N_A - \theta_2 v_F^2 U_1^* N_1 / \bar{v} N_A \quad (4.34)$$

en donde \tilde{v} es el volumen reducido por segmento de la mezcla y

$$v_F^2 = \bar{x}_{12}/p_1^* = \Delta\eta/\eta_{11} \quad (4.35)$$

Aparece pues, un nuevo parámetro energético χ_{12} definido como

$$\chi_{12} = s_1 \Delta\eta/2v^{*2} \quad (4.36)$$

parámetro que será tratado, como veremos más adelante, como un parámetro ajustable.

Para obtener ahora U^* de la ecuación 4.34 habrá que tener en cuenta que según la ecuación 4.16

$$\tilde{U} = 1/\tilde{v} \quad (4.37)$$

y que

$$U = \tilde{U} U^* \quad (4.38)$$

con lo que tendremos

$$U^* = U_1^* n_1 + U_2^* n_2 - \theta_2 v_F^2 U_1^* n_1 \quad (4.39)$$

siendo n_i el número de moles del componente i ; entonces U^* por mol será

$$U^* = U_1^* x_1 + U_2^* x_2 - \theta_2 U_1^* x_1 v_F^2. \quad (4.40)$$

El último término de la ecuación 4.40 es, por tanto, el que tiene en cuenta las diferencias de interacción a las que hacíamos referencia al comienzo del apartado a través del término v_F^2 .

Patterson obtiene una expresión formalmente idéntica a la 4.40 (ecuación 8 de la referencia 14), pero teniendo en cuenta que utiliza un potencial de Lennard-Jones y que v_p^2 es igual a v_F^2

mas otro término que tiene en cuenta la diferencia de diámetro entre las moléculas de los distintos componentes a través de un parámetro $\rho = r_0^{22}/r_0^{11} - 1$; sin embargo, ambas teorías conducen los mismos resultados cuando el potencial empleado es el $(3, \infty)$.

Una vez calculado U^* de la mezcla podemos calcular T^* de la mezcla, teniendo en cuenta que

$$T^* = U^*/S^* \quad (4.41)$$

Además, es conveniente definir ahora una nueva fracción de energía de contacto, ψ_i , como

$$\psi_2 = 1 - \psi_1 = x_2 U_2^*/(x_1 U_1^* + x_2 U_2^*) \quad (4.42)$$

con lo que obtenemos

$$1/T^* = (\psi_1/T_1^* + \psi_2/T_2^*)/(1 - \psi_1 \theta_2 v^2) \quad (4.43)$$

y

$$\tilde{T} = (\psi_1 \tilde{T}_1 + \psi_2 \tilde{T}_2)/(1 - \psi_1 \theta_2 v^2) \quad (4.44)$$

La expresión 4.44 es común a ambas teorías (ecuación 27 de la referencia 10 y ecuación 9 de la referencia 14), por lo cual se han suprimido los subíndices en v^2 .

En la expresión de Flory

$$v^2 = x_{12}/p_1^*$$

y

$$\psi_2 = \phi_2 p_2^*/(\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^*) \quad (4.45)$$

siendo ϕ_i la fracción en volumen definida como

$$\phi_2 = x_2 V_2^*/(x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) \quad (4.46)$$

Por último, para calcular V^* de la mezcla se ha tomado el criterio de no interacción entre los componentes, ya que se han obtenido mejores resultados con esta suposición¹⁴⁾ que empleando reglas de combinación que tienen en cuenta la interacción de volumen; por lo tanto

$$V^* = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* \quad (4.47)$$

Conociendo ahora el valor de V^* de la mezcla ya podemos calcular p^* de la mezcla sin más que despejar p^* de la ecuación 4.31 y sustituir U^* por el valor dado por la ecuación 4.40 y V^* por el obtenido en la ecuación 4.47 ; con ello p^* tomará el valor de

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (4.48)$$

y, ya que en la teoría original de Flory $v_1^* = v_2^*$, la fracción en volumen ϕ_1 se puede sustituir por la fracción de segmentos, ψ_1 , definida como

$$\psi_2 = 1 - \psi_1 = r_2 N_2 / (r_1 N_1 + r_2 N_2) \quad (4.49)$$

con lo que p^* se puede escribir como

$$p^* = \psi_1 p_1^* + \psi_2 p_2^* - \psi_1 \psi_2 \chi_{12} \quad (4.50)$$

4.3.2.-Funciones de Exceso

Nosotros hemos determinado experimentalmente el volumen de exceso de una serie de mezclas a varias temperaturas fijas, así como la variación que experimenta el volumen de la mezcla al variar la temperatura para alguna de estas mezclas.

Es por esto que nuestros cálculos teóricos se van a referir a estas dos propiedades, aunque, para el caso de los sistemas constituidos por tolueno y n-alcanos utilizaremos también los datos de entalpía de exceso, por encontrarse dichos datos en la bibliografía²⁵⁾.

A.-Volumen de Exceso

Aunque en este apartado nuestro desarrollo va a estar centrado en el volumen de exceso, vamos a empezar haciendo una breve referencia a la entalpía de exceso. Esto lo hacemos por dos razones; la primera la hemos comentado anteriormente y la segunda se refiere a la comparación de las expresiones obtenidas cuando la función de mezcla es una función con dimensión de energía o cuando se trata de un volumen.

La entalpía de exceso se define como

$$\Delta H^E = H^M - x_1 H_1 - x_2 H_2 \quad (4.51)$$

siendo H^M la entalpía de mezcla por mol, x_1 y x_2 las fracciones molares de los componentes 1 y 2 y H_1 y H_2 sus respectivas entalpías por mol.

Si se ignora la diferencia entre la energía y la entalpía para un sistema condensado a baja presión, la ecuación 4.51 puede escribirse

$$\Delta H^E = U^* \tilde{H}^M - x_1 U_1^* \tilde{H}_1 - x_2 U_2^* \tilde{H}_2 \quad (4.52)$$

y si U^* viene dada por la expresión 4.40 se obtendrá

$$\Delta H^E / (x_1 U_1^* + x_2 U_2^*) = -\theta_2 \psi_1 v^2 \tilde{H}^M + (\tilde{H}^M - \psi_1 \tilde{H}_1 - \psi_2 \tilde{H}_2) \quad (4.53)$$

donde todos los términos que aparecen ya han sido definidos anteriormente: solo recordar que cuando la expresión 4.53 aparece en la teoría de Flory es $v^2 = \chi_{12}/p_1^*$.

Al primer término de la ecuación 4.53 se le llama "término de ecuación de estado", ya que puede relacionarse con el cambio en los valores de \tilde{T} y \tilde{V} al pasar de los componentes puros a sus mezclas.

Para obtener V^E se realiza un desarrollo idéntico al anterior; sin embargo, ya que, como vimos en el apartado 4.3.1, el V^* de mezcla se considera independiente de la interacción energética entre los componentes, la expresión que se obtiene para V^E solo presentará el término de la ecuación de estado; esto es

$$V^E/(x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) = \tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (4.54)$$

Esta separación en dos contribuciones es puramente formal, ya que, el parámetro de interacción interviene en el término de la ecuación de estado a través de \tilde{T} (ecuación 4.44). Las expresiones obtenidas para ΔH^E y para V^E son comunes a las dos teorías que venimos analizando.

Para evaluar separadamente ambas contribuciones, Patterson¹⁴⁾ propone un método que nosotros utilizaremos para el caso de V^E , por ser estas nuestras medidas experimentales, que consiste en primer lugar en definir en la ecuación 4.54 una temperatura reducida \tilde{T}_V tal que

$$\tilde{v}(\tilde{T}_V) - \phi_1 \tilde{v}(\tilde{T}_1) - \phi_2 \tilde{v}(\tilde{T}_2) = 0 \quad (4.55)$$

Al escribir $\tilde{v}(\tilde{T}_i)$ nos referimos a \tilde{v} del componente i .

Desarrollando ahora $\tilde{v}(\tilde{T})$ entorno a \tilde{T}_v , se obtiene

$$\tilde{v}(\tilde{T}) = \tilde{v}(\tilde{T}_v) + (\partial\tilde{v}/\partial\tilde{T}_v)(\tilde{T} - \tilde{T}_v) \quad (4.56)$$

$(\partial\tilde{v}/\partial\tilde{T}_v)$ significa que en la derivada de \tilde{v} con respecto a \tilde{T} , estamos particularizando para \tilde{T}_v . En la ecuación 4.56 se han despreciado los términos de orden superior a 1.

Si se sustituye la expresión 4.56 en la 4.54 se obtiene

$$\Delta V^E/(x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) = (\partial\tilde{v}/\partial\tilde{T}_v)(\tilde{T} - \tilde{T}_v) \quad (4.57)$$

y, teniendo en cuenta que el valor de \tilde{T} viene dado por la expresión 4.44, la ecuación anterior toma la forma

$$\begin{aligned} \Delta V^E/(x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) = & (\partial\tilde{v}/\partial\tilde{T}_v)(\psi_1 \tilde{T}_1 + \psi_2 \tilde{T}_2 - \tilde{T}_v) + \\ & + (\partial\tilde{v}/\partial\tilde{T}_v)\tilde{T}_v \theta_2 \psi_1 v^2 \end{aligned} \quad (4.58)$$

donde se ha supuesto $1 - \theta_2 \psi_2 v^2 \approx 1$.

El segundo término de la ecuación 4.56, contiene ya explícitamente el parametro v^2 por lo que se le denomina término de interacción y al primer término se le denomina término de volumen libre. Vamos a estudiar el significado de este último término desarrollando \tilde{T}_1 y \tilde{T}_2 entorno a \tilde{T}_v en potencias de $\tilde{v}_i - \tilde{v}$ de la forma

$$\tilde{T}_1 = \tilde{T}_v + (\partial\tilde{T}_v/\partial\tilde{v})(\tilde{v}_1 - \tilde{v}) + (\partial^2\tilde{T}_v/\partial\tilde{v}^2)(\tilde{v}_1 - \tilde{v})^2/2 \quad (4.59)$$

$$\tilde{T}_2 = \tilde{T}_v + (\partial\tilde{T}_v/\partial\tilde{v})(\tilde{v}_2 - \tilde{v}) + (\partial^2\tilde{T}_v/\partial\tilde{v}^2)(\tilde{v}_2 - \tilde{v})^2/2 \quad (4.60)$$

donde se han despreciado los términos de orden superior a 2.

Teniendo en cuenta que

$$\tilde{v} = \phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (4.61)$$

para T_v (ecuación 4.55) y sustituyendo las expresiones 4.59 y 4.60 en 4.58 se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta V^E / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) = & \tilde{T}_v (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v) \theta_2 \psi_1 v^2 + (\psi_1 (\tilde{v}_1 - \tilde{v}) + \\ & + \psi_2 (\tilde{v}_2 - \tilde{v})) + (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v) (\partial^2 \tilde{T}_v / \partial \tilde{v}^2) (\psi_1 (\tilde{v}_1 - \tilde{v})^2 + \psi_2 (\tilde{v}_2 - \tilde{v})^2) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Como puede observarse, en la ecuación 4.62 ya aparecen tres términos, debido al desdoblamiento del primer término de la ecuación 4.58, cuyo significado veremos más adelante.

El segundo sumando, B, en la ecuación 4.62 puede escribirse como

$$B = (\psi_1 - \phi_1) (\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2) \quad (4.63)$$

y el tercero, C, como

$$C = (-1/2) (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v) (\partial^2 \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v^2) (\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2)^2 (\psi_1 \phi_2^2 + \psi_2 \phi_1^2) \quad (4.64)$$

Haciendo uso de las expresiones anteriores la ecuación 4.62 se transforma en

$$\begin{aligned} \Delta V^E / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) = & \tilde{T}_v (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v) \psi_1 \theta_2 v^2 + (\psi_1 - \phi_1) (\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2) - \\ & - ((\tilde{v}_1 - \tilde{v}_2) / (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v))^2 (\partial^2 \tilde{v} / \partial \tilde{T}_v^2) (\psi_1 \psi_2 + (\psi_1 - \phi_1)^2) / 2 \end{aligned} \quad (4.65)$$

Esta ecuación sugiere²⁶⁾ que existen al menos tres contribuciones al volumen de exceso. La primera, generalmente positiva, es debida a la diferencia de energía implicada en los con-

tactos (1-2) con respecto a la energía de los contactos (1-1) y (2-2). Un término energético similar aparece en otras propiedades de exceso; la segunda depende de la diferencia de presión interna de los componentes y puede tener uno u otro signo (sumando B), y la tercera es negativa y es debida a la diferencia en volumen libre de los dos componentes (sumando C).

Las dos últimas contribuciones pueden ser calculadas a partir de las propiedades de los componentes puros; en la contribución energética aparece el parámetro v^2 o, lo que es lo mismo, el parámetro χ_{12} de Flory; este parámetro es característico de cada mezcla y no puede ser determinado a priori. En la teoría se le considera como un parámetro ajustable que es estimado a partir de una propiedad termodinámica de exceso experimental, y debe ser una constante independiente de la fracción molar y caracteriza la interacción energética del sistema estudiado.

B.-Variación del volumen de la mezcla con la temperatura

El coeficiente de expansión térmica, α , puede ser escrito en función de las magnitudes reducidas como

$$\alpha = v^{-1}(\partial v / \partial T)_p = (\tilde{T} / (T\tilde{v}))(\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T})_{\tilde{p}} \quad (4.66)$$

de donde se deduce

$$(\partial v / \partial T)_p = v^* \tilde{T}^{-1} (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{T})_{\tilde{p}} \quad (4.67)$$

expresión que puede ser escrita como

$$(\partial v / \partial T)_p = v^* (T (\partial \ln \tilde{T} / \partial \tilde{v}))^{-1} \quad (4.68)$$

Como veremos más adelante a partir de esta relación es posible calcular \tilde{v} de la mezcla a partir de los valores experimentales de $(\partial v / \partial T)_p$ y conocido \tilde{v} calcular \tilde{T} de mezcla, el cual nos permite evaluar el parámetro energético χ_{12} .

4.4.-CALCULO DE LOS PARAMETROS PARA LIQUIDOS PUROS

Tal como decíamos en la introducción de este capítulo, nuestros resultados experimentales van a servirnos para hacer un análisis de la teoría de los estados correspondientes en la formulación realizada por Patterson, que incluye a la teoría de Flory - como caso particular. Por lo tanto, a la hora de realizar nuestros cálculos, tanto de los parámetros de los componentes puros como de las propiedades de las mezclas (más adelante), utilizaremos las expresiones obtenidas para un potencial de Lennard-Jones tipo m, n particularizadas para tres casos:

Modelo 1 $m = 3$ $n = \infty$

caso en el que obtendremos los resultados correspondientes a la teoría de Flory tal como suele utilizarse.

Modelo 2 $m = 6$ $n = \infty$

correspondiente a una dependencia cuadrática de la energía con el volumen y

Modelo 3 $m = 6$ $n = 12$

que corresponde al potencial medio de Prigogine, utilizado por Patterson en algunas ocasiones¹²⁾.

De la ecuación de estado 4.18 a presión 0 se obtiene

$$\tilde{T} = mn(3(n-m))^{-1}(\tilde{v}^{-m/3} - \tilde{v}^{-n/3})(1 - b\tilde{v}^{-1/3}) \quad (4.69)$$

Derivando con respecto a \tilde{v} y teniendo en cuenta el valor de α dado por la expresión 4.66, se obtendrá

$$3(\alpha T)^{-1} = b\tilde{v}^{-1/3}/(1 - b\tilde{v}^{-1/3}) + (-m\tilde{v}^{-m/3} + n\tilde{v}^{-n/3})/(\tilde{v}^{-m/3} - \tilde{v}^{-n/3})$$

(4.70)

La ecuación 4.70 para el caso de un potencial $(3, \infty)$ toma la forma

$$(\alpha T)^{-1} = (3(\tilde{v}^{1/3} - 1))^{-1} - 1$$

(4.71)

que es la ecuación de Flory.

El coeficiente de presión térmica γ , se define como

$$\gamma = (\partial p / \partial T)_v$$

(4.72)

o, en términos de magnitudes reducidas,

$$\gamma = \tilde{T} p (\tilde{p} T)^{-1} (\partial \tilde{p} / \partial \tilde{T})_{\tilde{v}}$$

(4.73)

Derivando la ecuación 4.18 con respecto a \tilde{T} , a \tilde{v} constante, y evaluando la derivada a presión cero se obtiene

$$p^* = \gamma T (mn(3(n-m))^{-1} \tilde{v}^{-1} (\tilde{v}^{-m/3} - \tilde{v}^{-n/3}))^{-1}$$

(4.74)

y, para un potencial $(3, \infty)$,

$$p^* = \gamma T \tilde{v}^2$$

(4.75)

que vuelve a ser la expresión de Flory.

Por tanto, el cálculo de las magnitudes características T^* , V^* , y p^* se realiza a partir del volumen molar, el coeficiente de expansión térmica α , y el coeficiente de presión térmica γ . A su vez γ se puede calcular como $\gamma = \alpha/\kappa$, siendo κ el coeficiente de compresibilidad:

En la tabla 25 hemos recopilado las propiedades de los líquidos puros a 298.15K, necesarios para realizar el cálculo de

las magnitudes características. Al pie de la tabla se indica la procedencia de los datos.

En las tablas 26, 27 y 28 se muestran los parámetros obtenidos para los líquidos puros a 298.15K, utilizando los tres potenciales estudiados.

Finalmente, es necesario conocer las superficies externas de las moléculas. Realmente lo que se requiere conocer no son tanto las superficies de las moléculas consideradas aisladamente, sino su relación s_1/s_2 . En la bibliografía se encuentran diversos procedimientos para la evaluación de s_1/s_2 . Uno de ellos es el propuesto por Flory¹¹⁾, que consiste en asignar a las moléculas como el benceno, forma esférica de manera que el volumen total de la esfera sea V^* , y a los n-alcanos forma cilíndrica. Sin embargo, se sabe que la conformación todo trans no se da en los n-alcanos cuando se encuentran en estado líquido²⁷⁾; R. López de Arenosa²⁸⁾ ha realizado los cálculos de superficie considerando la cadena flexible y utilizando como modelo geométrico para la cadena una porción de toro; sin embargo, no ha encontrado mejoras apreciables con respecto al modelo anterior.

Otros autores^{29,30)} han considerado la relación s_1/s_2 como un parámetro ajustable; aunque este procedimiento ha conducido a resultados aceptables para algunos sistemas, para el caso de disoluciones análogas a las que nos ocupan no ha dado buenos resultados.

Otro procedimiento propuesto en la bibliografía^{31,32)} ha sido el de calcular las superficies utilizando el método de con

tribuciones de grupos propuesto por Bondi³³⁾; este autor calcula la superficie total mientras que lo que nosotros necesitamos conocer es la superficie de las moléculas disponible para interaccionar con las vecinas; por lo que, claramente, utilizando este procedimiento, se sobreestima³¹⁾ la superficie susceptible de interaccionar.

Nosotros hemos utilizado este último procedimiento para realizar este cálculo de s_1/s_2 .

TABLA 25

PROPIEDADES DE LOS LIQUIDOS PUROS A 298.15 K

| | $\frac{10^3 \alpha}{\text{grado}^{-1}}$ | $\frac{\beta}{\text{TPa}^{-1}}$ | $\frac{PM^a)}{\text{gr mol}^{-1}}$ | $\frac{\rho^b)}{\text{gr cm}^{-3}}$ |
|---------------|---|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| n-Hexano | 1.372 ^{g)} | 1669 ^{c)} | 86.18 | 0.65481 |
| n-Octano | 1.158 ^{e)} | 1282 ^{c)} | 114.23 | 0.69849 |
| n-Decano | 1.050 ^{f)} | 1094 ^{c)} | 142.29 | 0.72643 |
| n-Dodecano | 0.980 ^{f)} | 988 ^{c)} | 170.34 | 0.74512 |
| n-Tetradecano | 0.920 ^{f)} | 910 ^{c)} | 198.40 | 0.75930 |
| n-Hexadecano | 0.885 ^{g)} | 857 ^{c)} | 226.45 | 0.76991 |
| Benceno | 1.209 ⁱ⁾ | 966 ^{c)} | 78.12 | 0.87368 |
| Tolueno | 1.071 ^{h)} | 937 ^{d)} | 92.15 | 0.86220 |
| o-Xileno | 0.970 ^{g)} | 813 ^{d)} | 106.17 | 0.87583 |
| m-Xileno | 0.993 ^{g)} | 858 ^{d)} | 106.17 | 0.86000 |
| p-Xileno | 1.007 ^{g)} | 889 ^{d)} | 106.17 | 0.85666 |

a) "Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press. 55th Edition 1974-74.

b) J.Timmermans."Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds". Elsevier Publishing Company, Inc. New York, 1950.

c) M. Diaz Peña, G. Tardajos. *J.Chem. Thermodynamics*.1978, 10,19

d) L.S. Shraiber. *Isr. J.Chem.* 1975,13, 185

e) R.A. Orwoll, P.J. Flory. *J.Am.Chem.Soc.* 1967,89, 6814

- f) Estimados de los datos de densidad a varias temperaturas de F.D. Rossini y col. "*Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*". American Petroleum Institute. Research Project 44, 1967
- g) Valores experimentales presentados en esta memoria (tabla 21)
- h) I.A. McLure, J.E. Bennett, A.E.P. Watson, G.C. Benson. *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 2759.
- i) M.A. Castellanos. Comunicación personal.

TABLA 26

PARAMETROS PARA LOS LIQUIDOS PUROS A 298.15 K. POTENCIAL (3,∞)

| | $\frac{P^*}{J, cm^{-3}}$ | $\frac{V^*}{cm^3 mol^{-1}}$ | $\frac{T^*}{K}$ | \bar{v} |
|---------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------|
| n-hexano | 426.6 | 99.76 | 4458.2 | 1.3193 |
| n-octano | 440.7 | 127.84 | 4839.7 | 1.2792 |
| n-decano | 452.7 | 155.72 | 5094.0 | 1.2579 |
| n-dodecano | 457.3 | 183.83 | 5290.0 | 1.2436 |
| n-tetradecano | 456.8 | 212.25 | 5482.5 | 1.2310 |
| n-hexadecano | 461.0 | 240.37 | 5607.2 | 1.2236 |
| Tolueno | 542.8 | 84.68 | 5040.4 | 1.2621 |
| o-xileno | 548.3 | 97.64 | 5320.4 | 1.2415 |
| m-xileno | 536.2 | 99.05 | 5250.3 | 1.2463 |
| p-xileno | 526.9 | 99.22 | 5211.1 | 1.2491 |
| Benceno | 620.3 | 69.36 | 4735.2 | 1.2891 |

TABLA 27

PARAMETROS PARA LOS LIQUIDOS PUROS A 298.15 K. POTENCIAL (6,∞)

| | $\frac{p^*}{\text{J.cm}^{-3}}$ | $\frac{V^*}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$ | $\frac{T^*}{\text{K}}$ | \tilde{v} |
|---------------|--------------------------------|--|------------------------|-------------|
| n-hexano | 234.9 | 105.94 | 3297.7 | 1.2422 |
| n-octano | 243.6 | 134.22 | 3472.3 | 1.2184 |
| n-decano | 250.4 | 162.53 | 3590.4 | 1.2051 |
| n-dodecano | 252.9 | 191.14 | 3682.0 | 1.1959 |
| n-tetradecano | 252.5 | 219.98 | 3772.5 | 1.1878 |
| n-hexadecano | 254.8 | 248.66 | 3831.5 | 1.1828 |
| Tolueno | 300.2 | 88.49 | 3565.4 | 1.2078 |
| o-xileno | 303.2 | 101.47 | 3696.3 | 1.1946 |
| m-xileno | 296.6 | 103.07 | 3663.4 | 1.1977 |
| p-xileno | 291.5 | 103.30 | 3645.0 | 1.1996 |
| Benceno | 342.6 | 73.02 | 3424.2 | 1.2245 |

TABLA 28

PARAMETROS PARA LOS LIQUIDOS PUROS A 298.15. POTENCIAL (6, 12)

| | $\frac{p^*}{\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}}$ | $\frac{V^*}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{T^*}{\text{K}}$ | \tilde{v} |
|---------------|---|---|------------------------|-------------|
| n-hexano | 329.6 | 101.62 | 1694.9 | 1.2951 |
| n-octano | 363.4 | 129.32 | 1805.9 | 1.2646 |
| n-decano | 388.5 | 157.01 | 1882.0 | 1.2476 |
| n-dodecano | 404.2 | 184.98 | 1941.7 | 1.2358 |
| n-tetradecano | 415.1 | 213.24 | 2001.1 | 1.2253 |
| n-hexadecano | 426.3 | 241.28 | 2040.0 | 1.2190 |
| Tolueno | 462.0 | 85.43 | 1865.8 | 1.2510 |
| O-xileno | 486.7 | 98.22 | 1951.0 | 1.2341 |
| m-xileno | 471.1 | 99.71 | 1929.5 | 1.2381 |
| p-xileno | 460.3 | 99.91 | 1917.6 | 1.2404 |
| Benceno | 502.6 | 70.28 | 1775.1 | 1.2723 |

4.5.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Hemos visto anteriormente (ecuación 4.68) que el volumen de exceso puede ser considerado como la suma de tres contribuciones, una de las cuales no puede ser calculada a priori ya que en ella interviene el parámetro χ_{12} . Este parámetro, que caracteriza las fuerzas de interacción entre los segmentos de distinta naturaleza química de la mezcla, es tratado como un parámetro ajustable independiente de la fracción molar y de la temperatura. Sin embargo, existe abundante bibliografía³⁴⁻³⁶ que pone de manifiesto que χ_{12} varía apreciablemente tanto con la fracción molar como con la temperatura.

La magnitud termodinámica de exceso que suele emplearse para obtener χ_{12} es H^E ; pero, ya que para los sistemas constituidos por xilenos + n-alcanos no se dispone de datos H^E , excepto para la mezcla m-xileno + n-hexano, hemos utilizado nuestros resultados experimentales de V^E a 25°C, tanto de xilenos + n-alcanos como de tolueno + n-alcanos, para obtener χ_{12} de las mezclas como función de la fracción molar.

De la ecuación 4.54 se calcula \tilde{v} de la mezcla y a partir de este dato \tilde{T} de la mezcla; conocida \tilde{T} es posible evaluar χ_{12} como

$$\chi_{12} = (x_1 V_1^* p_1^* + x_2 V_2^* p_2^*) (x_1 V_1^*)^{-1} \theta_2^{-1} (1 - (\psi_1 \tilde{T}_1 + \psi_2 \tilde{T}_2) \tilde{T}^{-1})$$

(4.76)

donde todas las magnitudes que aparecen ya han sido definidas anteriormente.

El cálculo de χ_{12} lo hemos realizado para los tres modelos de potencial que se indican en el apartado 4.4 y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 23 a 28. Se observa como, para todos los sistemas estudiados, el valor de χ_{12} varía poco con la fracción molar. Para cada mezcla hemos definido un χ_{12} ponderado, χ_{12}^p , como

$$\chi_{12}^p = (\chi_{12}^{0.3} + \chi_{12}^{0.7} + 2(\chi_{12}^{0.4} + \chi_{12}^{0.6}) + 3\chi_{12}^{0.5})/9 \quad (4.77)$$

donde los superíndices se refieren a las fracciones molares de mezcla, con el que hemos calculado de nuevo V^E para todo el rango de fracciones molares; estos valores, junto con los valores experimentales de V^E , se representan en las figuras 29-32 para el modelo 1; en la tabla 29 se muestran los valores de χ_{12}^p para los tres modelos así como el volumen de exceso equimolar experimental V_e^E . Se observa como un único parámetro para cada mezcla es capaz de reproducir valores de V^E a todas las fracciones molares, prácticamente dentro del error experimental. Aunque solo se hayan representado gráficamente los resultados para el modelo 1, los obtenidos con los otros dos modelos son análogos en todo el rango de fracciones molares. El comportamiento de estas mezclas contrasta con los obtenidos para mezclas de benceno + n-alcanos³⁴⁾, en las que χ_{12} varía más ampliamente con la fracción molar ya que, en principio, podría suponerse que, debido al carácter aromático del tolueno y de los xilenos, las interacciones entre estos componentes y los alcanos serían análogas.

Para comparar el comportamiento de estos sistemas hemos

representado los valores de χ_{12}^P frente al número de átomos de carbono del n-alcano, para los tres modelos de potencial, en las figuras 33, 34 y 35. Los datos de volumen de exceso para benceno + n-alcenos a 25°C se han tomado de la referencia 34 de la bibliografía.

Aunque, dependiendo del modelo, las representaciones son diferentes se observa que los tres xilenos presentan variaciones análogas de χ_{12}^P con n para un modelo dado y que, en general, χ_{12} disminuye al aumentar n hasta alcanzar valores constantes para los n-alcenos de cadena más larga. Para el benceno y el tolueno χ_{12}^P aumenta con n (a partir de $n=8$) aunque de manera más pronunciada para el benceno. La escasa variación de χ_{12}^P con n para mezclas constituidas por un n-alceno + tolueno se pone de manifiesto más claramente a la vista de la tabla 30, donde se muestran los valores equimolares de V^E experimentales, V_e^E , y calculados, V_c^E , utilizando un único χ_{12} igual a 16 J.cm^{-3} , valor aproximadamente promedio para estos sistemas. Para los sistemas que contienen alcanos de 10, 12 y 14 átomos de carbono las diferencias entre V_e^E y V_c^E son del mismo orden que el error experimental en V^E ; para $n=8$ y $n=16$ aunque las diferencias son ligeramente superiores se mantienen siempre inferiores al 10%; finalmente, para el hexano las discrepancias son muy superiores. Para los sistemas que contienen n-hexano puede observarse que, en general, para los casos estudiados por nosotros, se salen de la pauta seguida por los correspondientes a mayor número de carbonos.

Conocido χ_{12} es posible calcular, utilizando la expresión 4.5, las distintas contribuciones a V^E . En la tabla

31 se muestran los resultados obtenidos para el modelo 1 a fracción molar 0.5; en la segunda columna aparece la contribución energética, que proviene de χ_{12} , ΔV_H^E , contribución generalmente positiva; en la tercera se recoge la contribución debida a la diferencia de presión interna, ΔV_{p*}^E , que tiene uno u otro signo dependiendo del sistema; en la cuarta, finalmente, aparece la contribución debida a la diferencia de volumen libre, ΔV_{VL}^E , que es siempre negativa.

Las contribuciones de volumen libre y diferencia de presión interna (término de la ecuación de estado) son máximas para los sistemas que contienen n-hexano y son las responsables de los valores negativos observados para el volumen de exceso de estos sistemas. El aumento del volumen de exceso con n está justificado por la disminución de la contribución negativa del término de la ecuación de estado y no por el aumento del término energético.

Para los sistemas de los que se dispone de datos de entalpía de exceso se ha calculado χ_{12} a partir de estos datos para todas las fracciones molares. Los resultados se representan en las figuras 36 y 37 siendo la variación con x observada del mismo tipo que la encontrada cuando se utilizan datos de V^E . Los datos de H^E para m-xileno + n-hexano y tolueno + n-hexano se han tomado de la referencia 37 de la bibliografía, y el resto de la referencia 25.

Posteriormente se ha calculado χ_{12}^P y, con este valor, H^E para todas las fracciones molares, H_C^E , así como la contribución energética al volumen de exceso. Los valores de V^E así obtenidos

se han representado en las figuras 38 y 39 para el modelo 1 junto con los valores experimentales. En la tabla 32 se muestran los valores de χ_{12}^P obtenidos de la entalpía de exceso para los tres modelos, así como las entalpías y volúmenes de exceso equimolares experimentales, χ_e^E , y los calculados con χ_{12}^P . La predicción de la entalpía de exceso con un único parámetro es muy satisfactoria; sin embargo, para los sistemas constituidos por tolueno + n-alcenos el volumen de exceso predicho por la teoría es mucho mayor que el valor experimental y, para el caso de tolueno + n-hexano, ni siquiera se predice correctamente el signo de V^E . Se observa que, de los tres modelos, el que conduce a peores resultados es el 2, y el que proporciona mejores resultados es el modelo utilizado por Flory aunque, para los alcanos de mayor número de átomos de carbono, los resultados obtenidos con el modelo 3 son ligeramente mejores que los obtenidos con el 1. Esta es la razón por la que únicamente se han representado los resultados para el modelo 1. A la vista de estos resultados queda claro que la teoría hace una sobreestimación de la contribución energética, al volumen de exceso para estos sistemas. Esta contribución la hemos incluido en la tabla 32 para el modelo 1. En la figura 40 hemos representado los valores de χ_{12}^P obtenidos de H^E frente a n para las mezclas de tolueno + n-alcenos. Las variaciones son mucho más pronunciadas que para el caso de los valores obtenidos de V^E .

La mezcla m-xileno + n-hexano tiene, sin embargo, un comportamiento muy diferente; el parámetro χ_{12}^P obtenido de la entalpía predice correctamente el signo de V^E y las diferencias entre

los valores experimentales y los calculados son como máximo del 10%; a fracciones molares altas de m-xileno, las diferencias son del orden del error experimental en V^E y únicamente el máximo de la curva se encuentra ligeramente desplazado con respecto al valor experimental. Esto se visualiza en la figura 39.

Finalmente hemos utilizado nuestros resultados experimentales de $(\partial V/\partial T)_p$ de la mezcla para realizar el cálculo de χ_{12} : A partir de las ecuaciones 4.68 y 4.69 se obtiene

$$(\partial V/\partial T)_p = \{3\tilde{V}^*/T\} \left((b/(\tilde{v}^{1/3} - b)) - ((n\tilde{v}^{-m/3} - n\tilde{v}^{-n/3}) / (\tilde{v}^{-m/3} - \tilde{v}^{-n/3})) \right)^{-1} \quad (4.78)$$

Esta ecuación es válida tanto para los compuestos puros como para las mezclas. Para un potencial del tipo (m, ∞) la ecuación 4.78 toma la forma

$$(\partial V/\partial T)_p = \{3\tilde{V}^*/T\} (1 - \tilde{v}^{-1/3}) / (\tilde{v}^{-1/3}(m+1) - m) \quad (4.79)$$

De esta manera es posible obtener \tilde{v} de la mezcla a partir de los resultados experimentales de $(\partial V/\partial T)_p$ y, una vez conocido \tilde{v} , evaluar χ_{12} haciendo uso de la expresión 4.76.

El cálculo lo hemos realizado para las tres mezclas de las que se dispone de datos experimentales: m-xileno + n-hexadecano, p-xileno + n-hexadecano y p-xileno + n-hexano. Los datos los hemos tomado de la tabla 19 y la temperatura que hemos utilizado ha sido 25°C. En la figura 41 hemos representado χ_{12} frente a x para los tres sistemas y los tres modelos de potencial. Se observa una variación bastante irregular de χ_{12} , siendo difícil decidir que modelo conduce a valores más constantes

ya que ésto depende del sistema que consideramos.

Se han calculado los χ_{12}^P y, utilizando este valor, se ha obtenido V^E a 25°C para cada sistema; en la figura 42 hemos representado los valores obtenidos para los tres modelos, así como los valores experimentales. Puede observarse como sólo para el sistema p-xileno + n-hexadecano la teoría da resultados aceptables, siendo el modelo 1 el que conduce a valores más próximos a los experimentales; para las otras dos mezclas los resultados son bastante malos prediciendo únicamente el signo del volumen de exceso; solo el modelo 3 da valores algo mas cercanos a los experimentales para la mezcla p-xileno + n-hexano.

Hay que tener en cuenta en todo este calculo que los parámetros utilizados en la teoría son muy sensibles a pequeñas variaciones en el valor de la derivada; así, variaciones en ésta del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ pueden conducir a resultados completamente diferentes en el volumen de exceso, y hay que recordar que nuestros resultados vienen afectados de un error experimental que es un orden de magnitud mayor; por lo tanto, los cálculos realizados no pueden ser muy significativos. Ahora bien, si utilizamos los valores de χ_{12}^P obtenidos del V^E para calcular $(\partial V / \partial T)_P$, la concordancia entre los valores experimentales y calculados es excelente. Sin embargo, hemos puesto de manifiesto al realizar nuestros cálculos que $(\partial V / \partial T)_P$ es extremadamente insensible al valor de χ_{12} por lo que pensamos que esta magnitud, al menos para nuestros sistemas, depende fundamentalmente de las magnitudes de los compuestos puros.

En la tabla 33 mostramos los valores de χ_{12}^P obtenidos de

$(\partial V/\partial T)_p$, junto con los valores experimentales de esta magnitud, $(\partial V/\partial T)_p^e$, y los calculados utilizando el parámetro χ_{12}^p de V^E a 25°C , $(\partial V/\partial T)_p^c$, para la mezcla equimolar.

TABLA 29

VALORES DE χ_{12} CALCULADOS DE V^E . VALORES EQUIMOLARES DE V^E A
298.15 K (V^E en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y χ_{12} en J cm^{-3})

| | V^E | Modelo 1 | | Modelo 2 | | Modelo 3 | |
|-------------------------|--------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| | | χ_{12}^p | V_c^E | χ_{12}^p | V_c^E | χ_{12}^p | V_c^E |
| p-X + n-C ₆ | -0.241 | 12.6 | -0.240 | 3.1 | -0.240 | 12.7 | -0.241 |
| p-X + n-C ₈ | 0.039 | 9.2 | 0.039 | 3.8 | 0.039 | 8.1 | 0.039 |
| p-X + n-C ₁₀ | 0.163 | 8.2 | 0.164 | 4.2 | 0.164 | 7.0 | 0.164 |
| p-X + n-C ₁₂ | 0.219 | 7.7 | 0.219 | 4.4 | 0.219 | 6.9 | 0.219 |
| p-X + n-C ₁₄ | 0.244 | 6.8 | 0.244 | 4.3 | 0.244 | 7.2 | 0.244 |
| p-X + n-C ₁₆ | 0.263 | 6.9 | 0.264 | 4.5 | 0.264 | 8.4 | 0.263 |
| m-X + n-C ₆ | -0.203 | 16.9 | -0.202 | 5.0 | -0.202 | 16.6 | -0.202 |
| m-X + n-C ₈ | 0.083 | 12.7 | 0.083 | 5.4 | 0.083 | 11.1 | 0.083 |
| m-X + n-C ₁₀ | 0.206 | 11.0 | 0.206 | 5.6 | 0.206 | 9.4 | 0.206 |
| m-X + n-C ₁₂ | 0.270 | 10.2 | 0.270 | 5.7 | 0.270 | 9.1 | 0.270 |
| m-X + n-C ₁₄ | 0.305 | 9.2 | 0.304 | 5.6 | 0.304 | 9.2 | 0.304 |
| m-X + n-C ₁₆ | 0.326 | 9.2 | 0.327 | 5.8 | 0.327 | 10.2 | 0.326 |
| o-X + n-C ₆ | -0.330 | 16.0 | -0.329 | 3.6 | -0.329 | 16.4 | -0.329 |
| o-X + n-C ₈ | -0.013 | 11.7 | -0.013 | 4.4 | -0.013 | 10.6 | -0.013 |
| o-X + n-C ₁₀ | 0.146 | 10.5 | 0.145 | 5.0 | 0.145 | 9.0 | 0.145 |
| o-X + n-C ₁₂ | 0.228 | 9.9 | 0.229 | 5.4 | 0.229 | 8.7 | 0.229 |
| o-X + n-C ₁₄ | 0.278 | 8.9 | 0.278 | 5.4 | 0.278 | 8.6 | 0.278 |

TABLA 29 (continuación)

| ===== | | | | | | | | |
|-------------------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|--|
| | | <u>Modelo 1</u> | | <u>Modelo 2</u> | | <u>Modelo 3</u> | | |
| | v_e^E | x_{12}^D | v_c^E | x_{12}^D | v_c^E | x_{12}^D | v_c^E | |
| <hr/> | | | | | | | | |
| o-X + n-C ₁₆ | 0.312 | 8.8 | 0.311 | 5.6 | 0.311 | 9.5 | 0.311 | |
| T + n-C ₆ | -0.032 | 16.9 | -0.032 | 6.1 | -0.032 | 14.3 | -0.032 | |
| T + n-C ₈ | 0.248 | 15.0 | 0.249 | 7.5 | 0.249 | 12.2 | 0.249 | |
| T + n-C ₁₀ | 0.391 | 15.7 | 0.392 | 8.8 | 0.392 | 13.6 | 0.392 | |
| T + n-C ₁₂ | 0.454 | 15.9 | 0.453 | 9.4 | 0.453 | 15.0 | 0.453 | |
| T + n-C ₁₄ | 0.497 | 16.1 | 0.497 | 9.9 | 0.497 | 17.2 | 0.497 | |
| T + n-C ₁₆ | 0.527 | 17.2 | 0.528 | 10.6 | 0.528 | 19.8 | 0.528 | |

TABLA 30

VALORES EQUIMOLARES DE V^E PARA MEZCLAS DE TOLUENO + n-ALCANOS
 CALCULADOS CON UN UNICO PARAMETRO $\chi_{12} = 16 \text{ J.CM}^{-3}$

| | V_e^E | V_c^E |
|-------------------------|---------|---------|
| Tolueno + n-Hexano | -0.032 | -0.053 |
| Tolueno + n-Octano | 0.248 | 0.273 |
| Tolueno + n-Decano | 0.391 | 0.397 |
| Tolueno + n-Dodecano | 0.454 | 0.455 |
| Tolueno + n-Tetradecano | 0.497 | 0.497 |
| Tolueno + n-Hexadecano | 0.527 | 0.501 |

TABLA 31

DISTINTAS CONTRIBUCIONES AL VOLUMEN DE EXCESO A FRACCION MOLAR

0.5. ΔV_H^E CALCULADO DE LOS VALORES DE x_{12} OBTENIDOS DE V_e^E UTILIZANDO EL MODELO 1 (Las distintas contribuciones vienen expresadas en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*)$)

| | ΔV_H^E | $\Delta V_{p^*}^E$ | ΔV_{VL}^E |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| o-X + n-C ₆ | $3.76 \cdot 10^{-3}$ | $-4.86 \cdot 10^{-3}$ | $-2.25 \cdot 10^{-3}$ |
| o-X + n-C ₈ | $2.46 \cdot 10^{-3}$ | $-2.04 \cdot 10^{-3}$ | $-5.35 \cdot 10^{-4}$ |
| o-X + n-C ₁₀ | $2.00 \cdot 10^{-3}$ | $-7.55 \cdot 10^{-4}$ | $-9.87 \cdot 10^{-5}$ |
| o-X + n-C ₁₂ | $1.71 \cdot 10^{-3}$ | $-8.71 \cdot 10^{-5}$ | $-1.53 \cdot 10^{-6}$ |
| o-X + n-C ₁₄ | $1.40 \cdot 10^{-3}$ | $4.42 \cdot 10^{-4}$ | $-3.78 \cdot 10^{-5}$ |
| o-X + n-C ₁₆ | $1.29 \cdot 10^{-3}$ | $6.59 \cdot 10^{-4}$ | $-1.06 \cdot 10^{-4}$ |
| m-X + n-C ₆ | $4.00 \cdot 10^{-3}$ | $-4.15 \cdot 10^{-3}$ | $-1.97 \cdot 10^{-3}$ |
| m-X + n-C ₈ | $2.73 \cdot 10^{-3}$ | $-1.60 \cdot 10^{-3}$ | $-4.05 \cdot 10^{-4}$ |
| m-X + n-C ₁₀ | $2.13 \cdot 10^{-3}$ | $-4.70 \cdot 10^{-4}$ | $-4.88 \cdot 10^{-5}$ |
| m-X + n-C ₁₂ | $1.81 \cdot 10^{-3}$ | $1.02 \cdot 10^{-4}$ | $-2.72 \cdot 10^{-6}$ |
| m-X + n-C ₁₄ | $1.49 \cdot 10^{-3}$ | $5.46 \cdot 10^{-4}$ | $-8.05 \cdot 10^{-5}$ |
| m-X + n-C ₁₆ | $1.36 \cdot 10^{-3}$ | $7.31 \cdot 10^{-4}$ | $-1.70 \cdot 10^{-4}$ |
| p-X + n-C ₆ | $3.09 \cdot 10^{-3}$ | $-3.69 \cdot 10^{-3}$ | $-1.82 \cdot 10^{-3}$ |
| p-X + n-C ₈ | $2.02 \cdot 10^{-3}$ | $-1.33 \cdot 10^{-3}$ | $-3.39 \cdot 10^{-4}$ |
| p-X + n-C ₁₀ | $1.62 \cdot 10^{-3}$ | $-3.19 \cdot 10^{-4}$ | $-2.79 \cdot 10^{-5}$ |
| p-X + n-C ₁₂ | $1.38 \cdot 10^{-3}$ | $1.82 \cdot 10^{-4}$ | $-1.09 \cdot 10^{-5}$ |

TABLA 31 (continuación)

| | ΔV_H^E | $\Delta V_{P^*}^E$ | ΔV_{VL}^E |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| p-X + n-C ₁₄ | 1.10 10 ⁻³ | 5.74 10 ⁻⁴ | -1.12 10 ⁻⁴ |
| p-X + n-C ₁₆ | 1.03 10 ⁻³ | 7.24 10 ⁻⁴ | -2.13 10 ⁻⁴ |
| T + n-C ₆ | 4.31 10 ⁻³ | -3.44 10 ⁻³ | -1.22 10 ⁻³ |
| T + n-C ₈ | 3.31 10 ⁻³ | -8.71 10 ⁻⁴ | -1.09 10 ⁻⁴ |
| T + n-C ₁₀ | 3.08 10 ⁻³ | 1.78 10 ⁻⁴ | -6.38 10 ⁻⁶ |
| T + n-C ₁₂ | 2.79 10 ⁻³ | 7.04 10 ⁻⁴ | -1.17 10 ⁻⁴ |
| T + n-C ₁₄ | 2.53 10 ⁻³ | 1.13 10 ⁻³ | -3.16 10 ⁻⁴ |
| T + n-C ₁₆ | 2.44 10 ⁻³ | 1.25 10 ⁻³ | -4.62 10 ⁻⁴ |

TABLA 32

PARAMETROS χ_{12}^P OBTENIDOS DE H^E A 25°C Y PROPIEDADES EQUIMOLARES A 25°C.

| | T+n-C ₆ | T+n-C ₈ | T+n-C ₁₀ | T+n-C ₁₂ | T+n-C ₁₄ | T+n-C ₁₆ | m-X + n-C ₆ |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| χ_{12}^P | | | | | | | |
| 1 | 26.49 | 20.24 | 19.44 | 19.47 | 20.41 | 22.35 | 16.42 |
| 2 | 22.88 | 17.95 | 17.33 | 17.42 | 18.33 | 20.13 | 14.20 |
| 3 | 23.52 | 17.96 | 17.33 | 17.52 | 18.62 | 20.58 | 15.23 |
| V_e^E | -0.032 | 0.248 | 0.391 | 0.454 | 0.497 | 0.526 | -0.203 |
| V_C^E | | | | | | | |
| 1 | 0.198 | 0.369 | 0.472 | 0.530 | 0.589 | 0.638 | -0.214 |
| 2 | 0.711 | 0.688 | 0.742 | 0.782 | 0.840 | 0.913 | 0.199 |
| 3 | 0.237 | 0.413 | 0.496 | 0.521 | 0.534 | 0.547 | — |
| ΔV_H^E | $6.79 \cdot 10^{-3}$ | $4.45 \cdot 10^{-3}$ | $3.75 \cdot 10^{-3}$ | $3.35 \cdot 10^{-3}$ | $3.15 \cdot 10^{-3}$ | $3.13 \cdot 10^{-3}$ | $3.99 \cdot 10^{-3}$ |
| H_e^E | 592 | 561 | 577 | 605 | 653 | 735 | 385 |
| H_C^E | | | | | | | |
| 1 | 592 | 560 | 576 | 603 | 652 | 732 | 385 |
| 2 | 595 | 562 | 578 | 605 | 653 | 734 | 386 |
| 3 | 593 | 561 | 577 | 604 | 652 | 733 | 385 |

TABLA 33

VALORES EQUIMOLARES DE $(\partial V/\partial T)_p$ JUNTO CON LOS x_{12}^p OBTENIDOS DE ESTA MAGNITUD.

| | | p-X + n-C ₆ | p-X + n-C ₁₆ | m-X + n-C ₁₆ |
|-------------------------------|---|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| x_{12}^p | 1 | 3.7 | 7.2 | -1.2 |
| | 2 | 2.3 | 3.1 | -0.2 |
| | 3 | 9.9 | 7.8 | 0.8 |
| $(\partial V/\partial T)_p^e$ | | 0.148 | 0.194 | 0.192 |
| $(\partial V/\partial T)_p^c$ | 1 | 0.149 | 0.194 | 0.193 |
| | 2 | 0.148 | 0.195 | 0.194 |
| | 3 | 0.148 | 0.194 | 0.194 |

FIGURAS 23-28

Variación del parámetro χ_{12} , obtenido de los valores experimentales de V^E , con la fracción molar.

Figuras 23, 25 y 27:

(a) m-xileno + n-alcanos, (b) o-xileno + n-alcanos.

Figuras 24, 26 y 28:

(a) p-xileno + n-alcanos, (b) tolueno + n-alcanos.

En las figuras 23 y 24 se han representado los datos obtenidos utilizando el modelo 1; en las figuras 25 y 26 el modelo 2 y en las figuras 27 y 28 el modelo 3. La fracción molar del tolueno o del xileno se ha representado siempre como x.

En todas las figuras se han empleado los mismos símbolos para representar las mezclas con los diferentes n-alcanos: \blacktriangle , n-hexano; \blacksquare , n-octano; \bullet , n-decano; Δ , n-dodecano; \circ , n-tetradecano; \square , n-hexadecano.

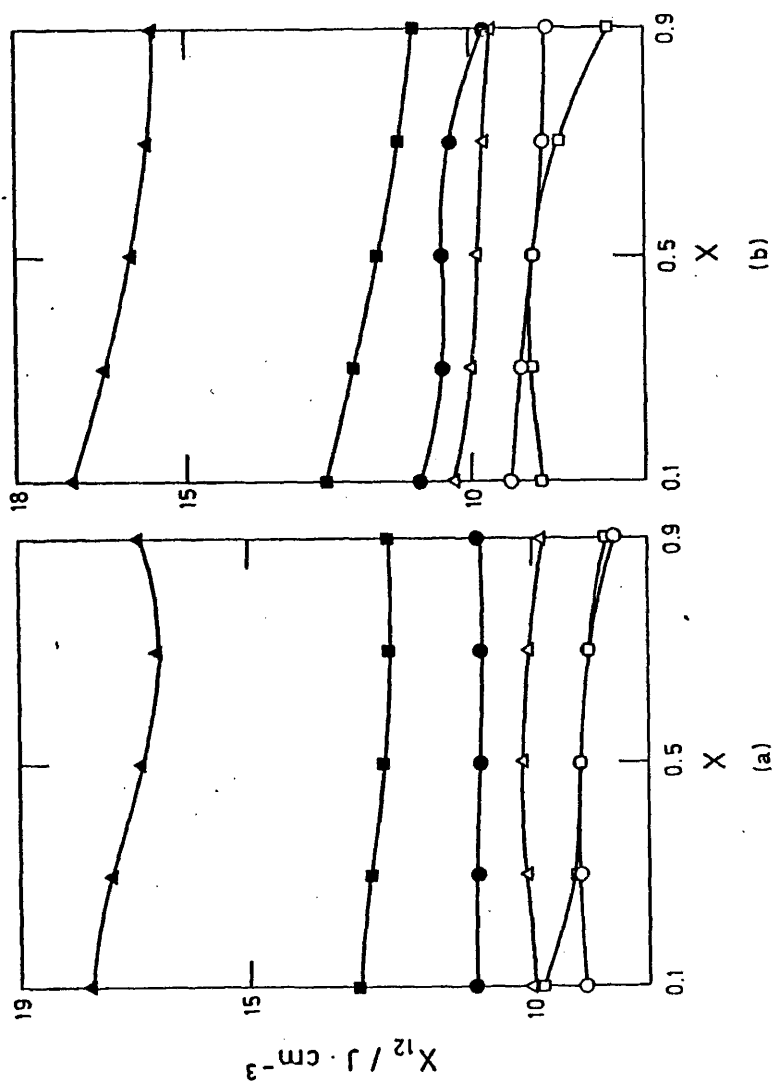


FIGURA 23

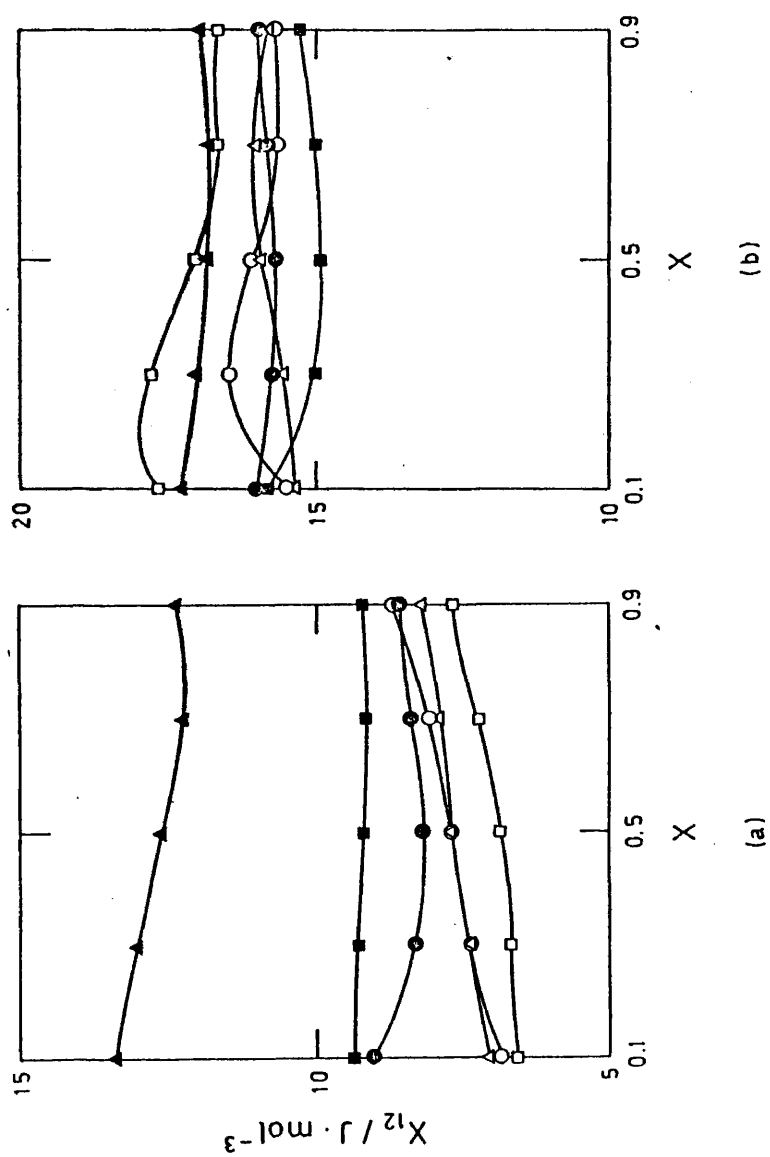


FIGURA 24

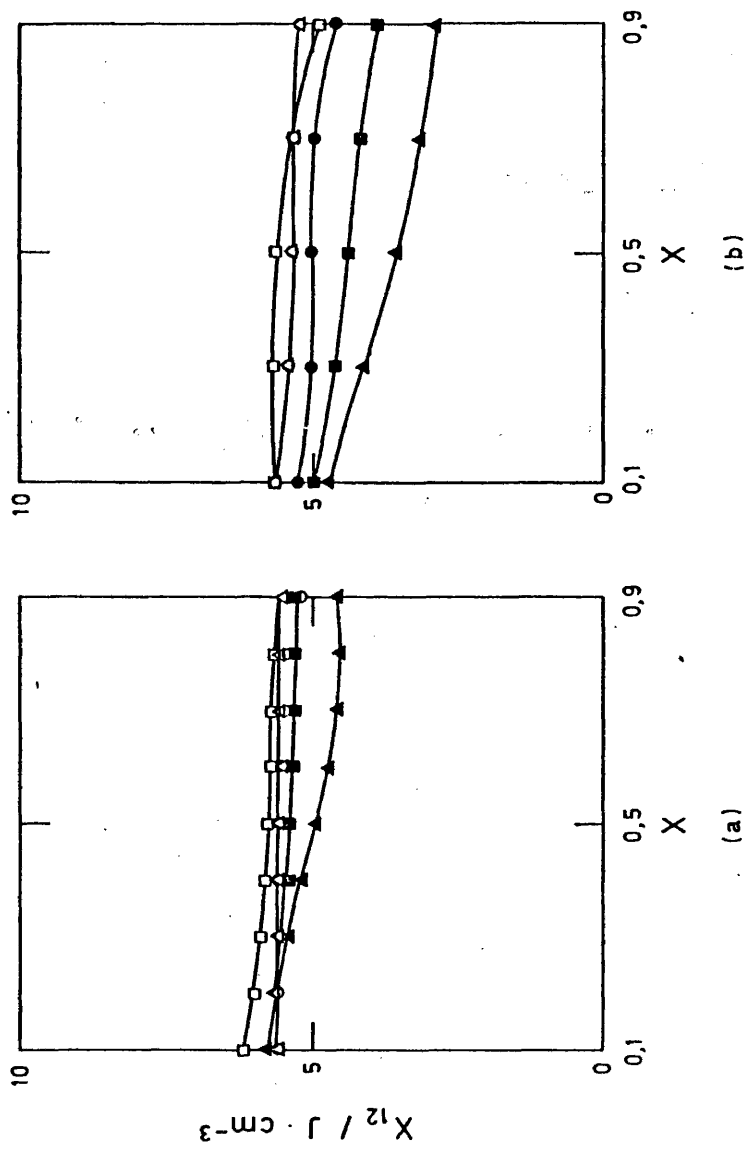


FIGURA 25

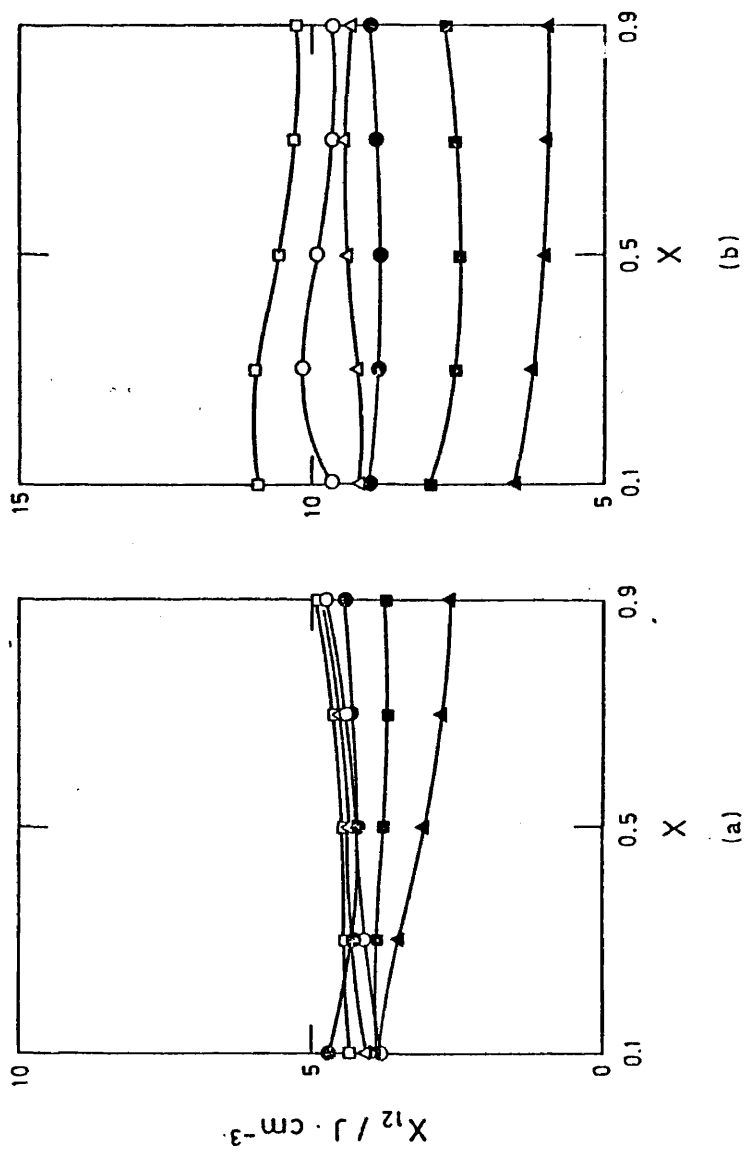


FIGURA 26

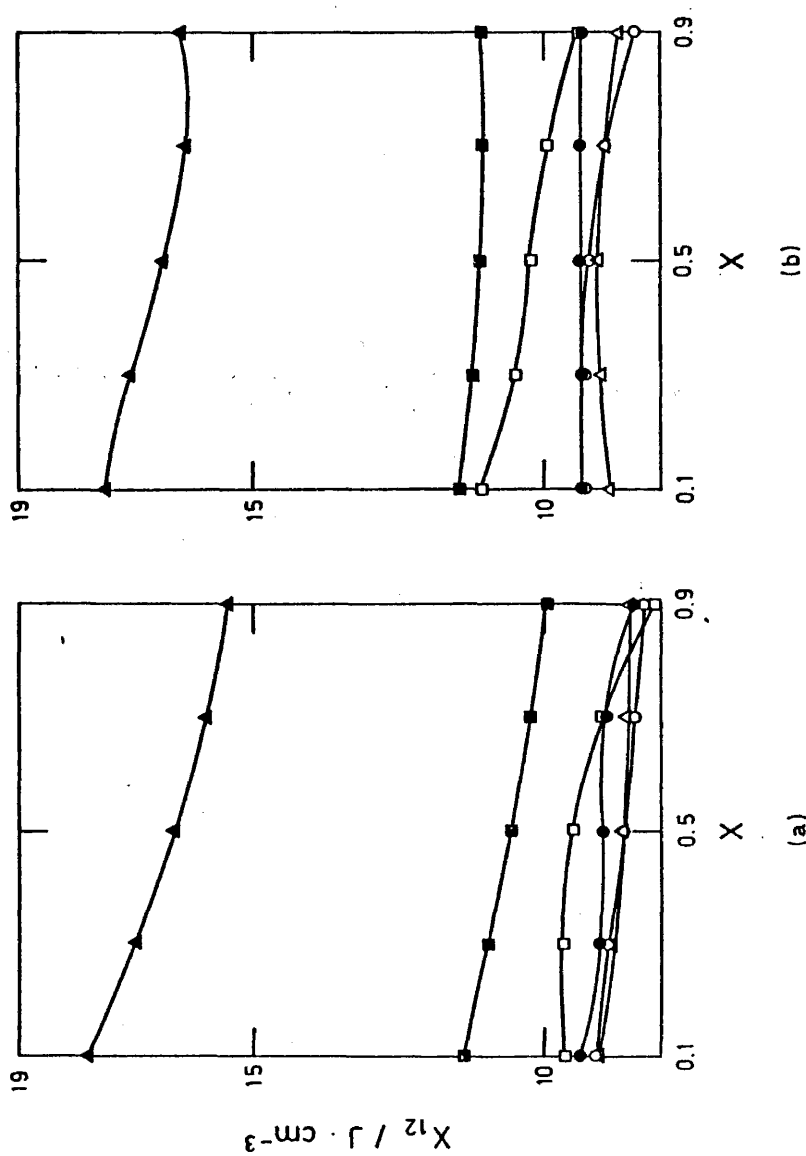


FIGURA 27

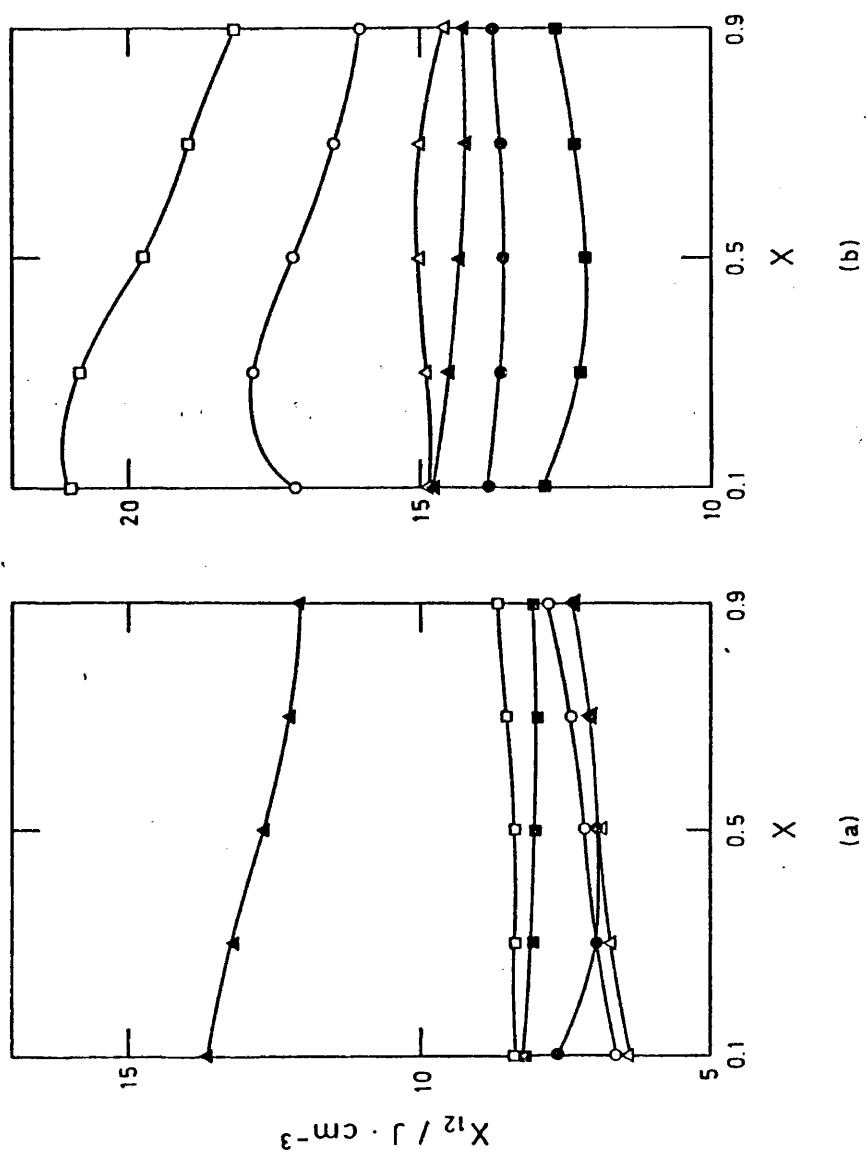


FIGURA 28

FIGURAS 29-32

En éstas figuras la línea de trazos representa los volúmenes de exceso calculados de la teoría, utilizando un único parámetro x_{12}^p para cada sistema (valores de la columna 3 de la tabla 29); los puntos representan los valores experimentales de V^E (los símbolos utilizados para cada sistema son los mismos que en las figuras 11-14. Los sistemas representados son:

Figura 29. m-xileno + n-alcanos.

Figura 30. o-xileno + n-alcanos.

Figura 31. p-xileno + n-alcanos.

Figura 32. Tolueno + n-alcanos.

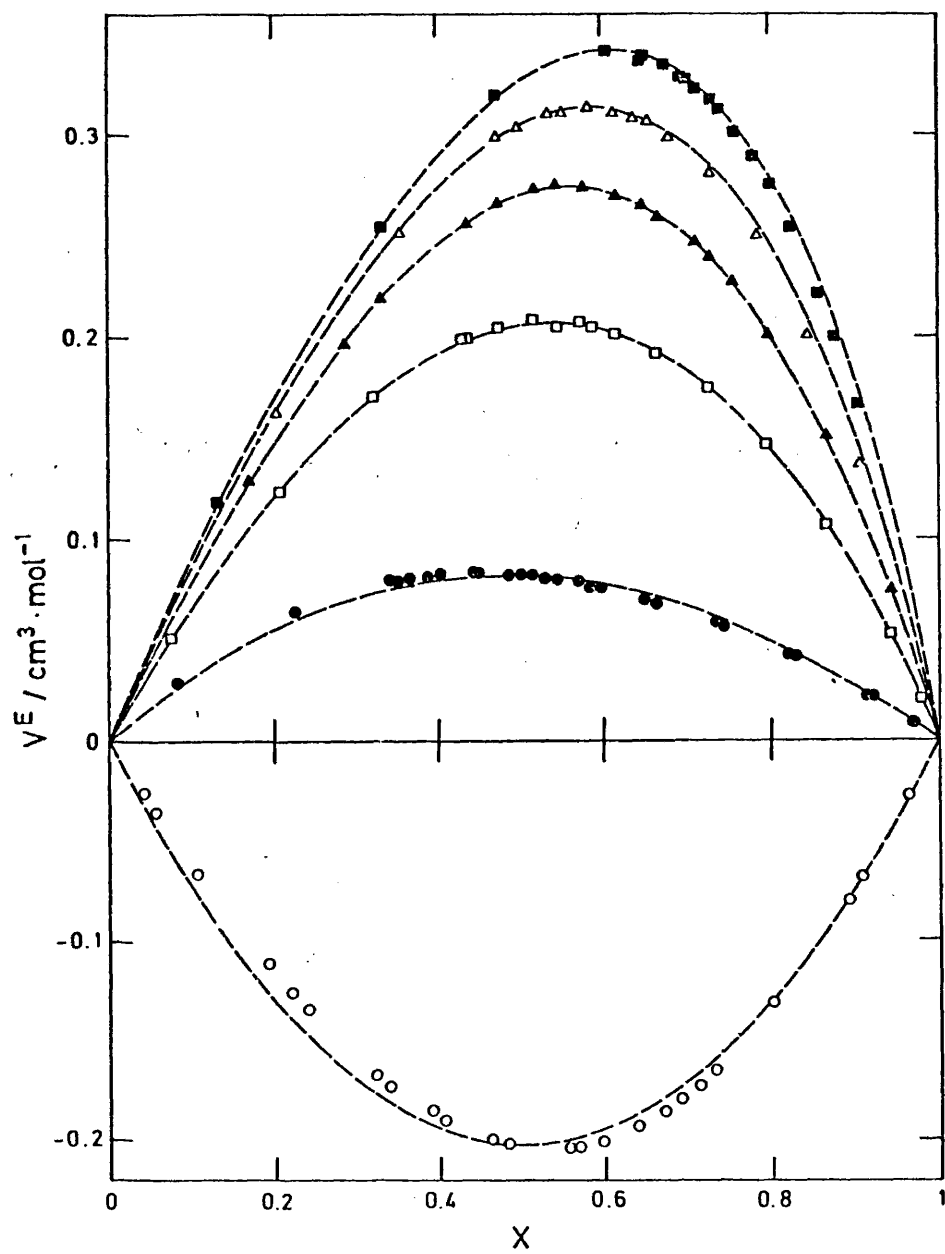


FIGURA 29

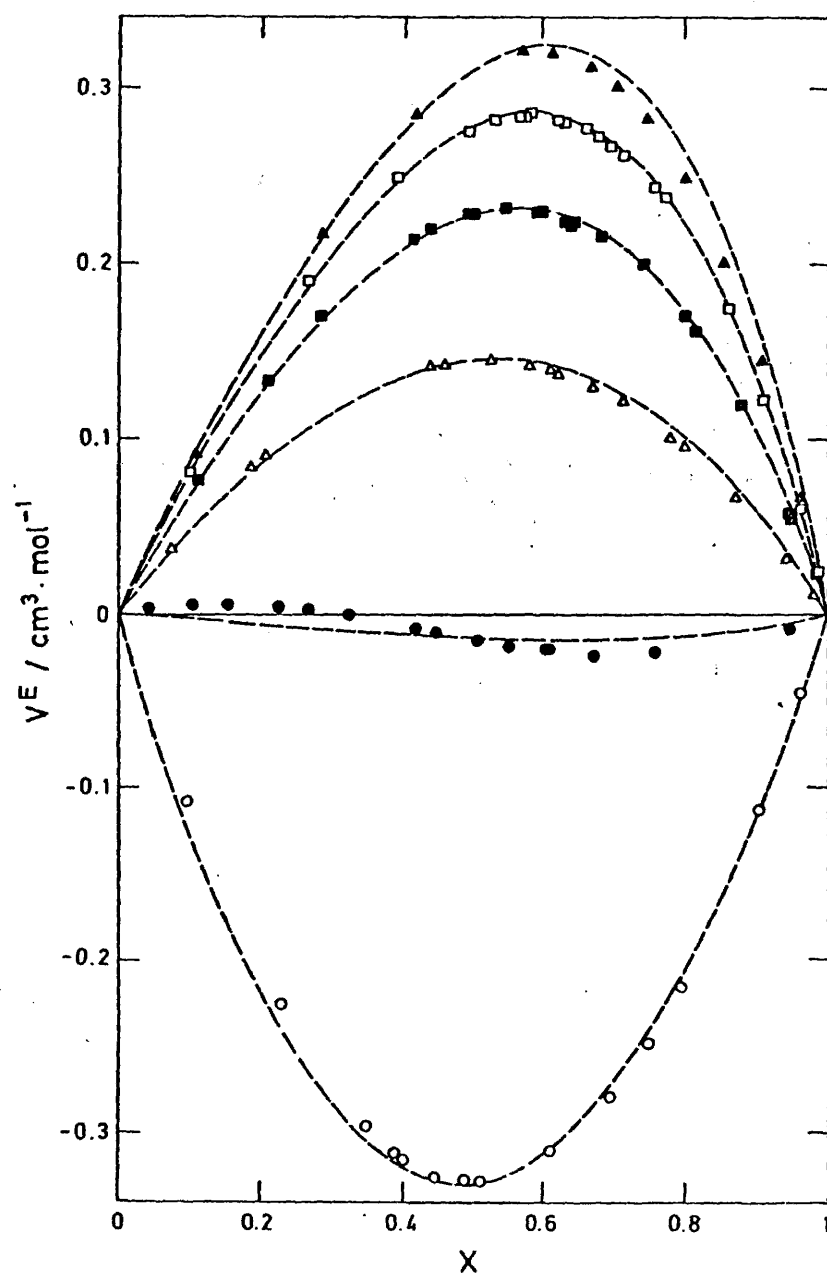


FIGURA 30

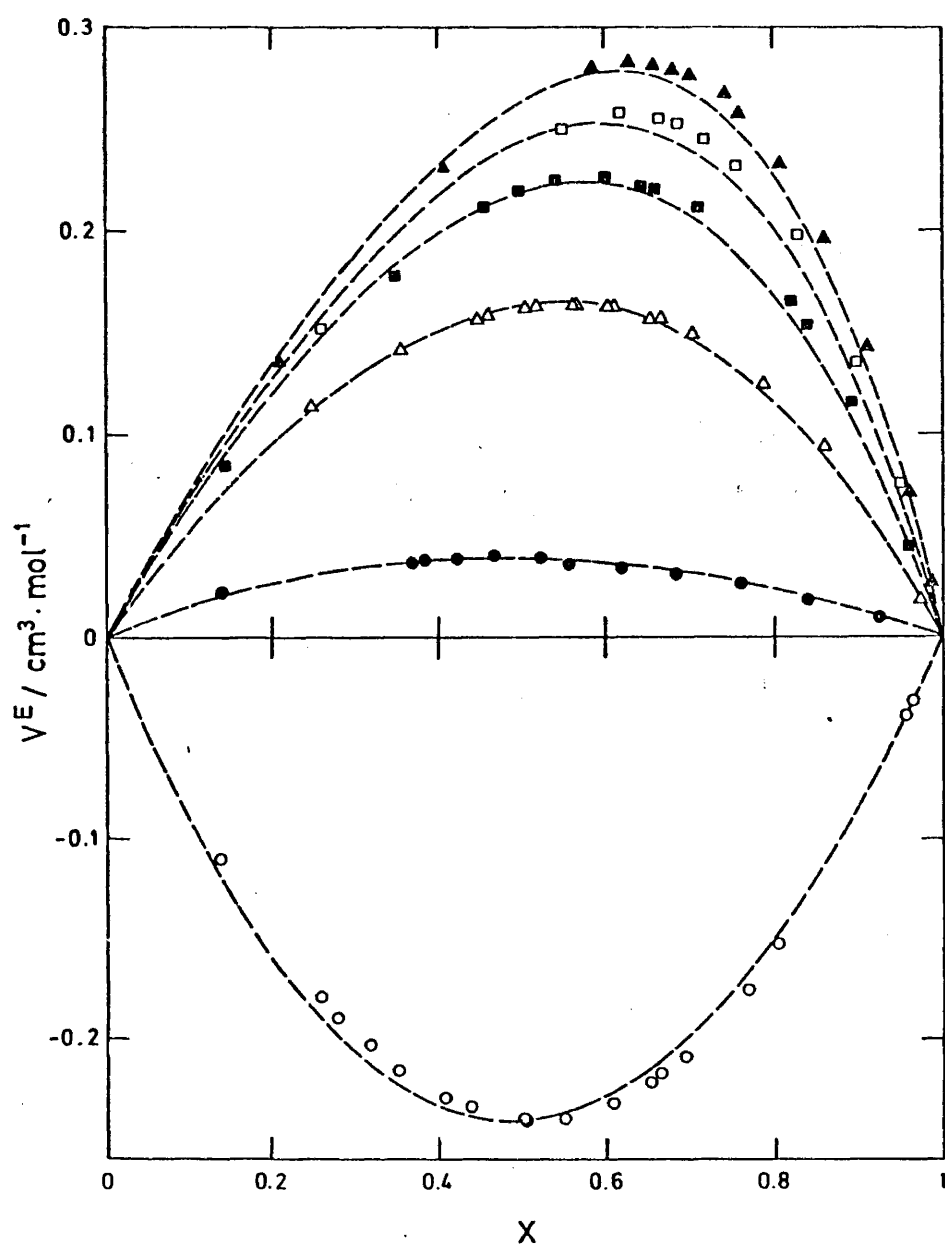


FIGURA 31

19h

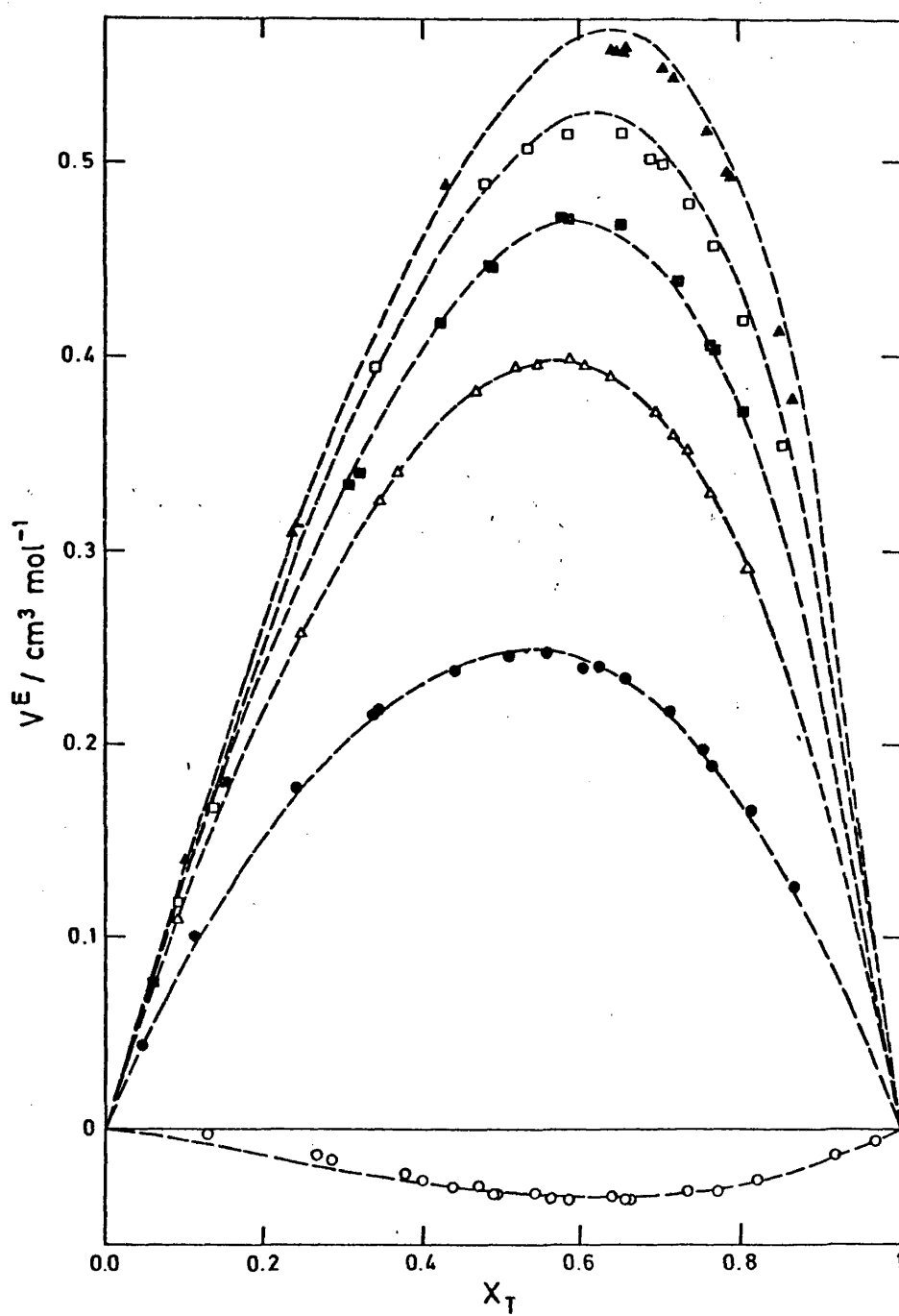


FIGURA 32

FIGURAS 33, 34 Y 35.

Valores de χ_{12}^P , obtenidos de V^E , frente al número de átomos de carbono del n-alcano, n , para los sistemas: \circ , p-xileno + n-alcenos; \square , m-xileno + n-alcenos; Δ , o-xileno + n-alcenos; \blacksquare , tolueno + n-alcenos; \bullet , benceno + n-alcenos.

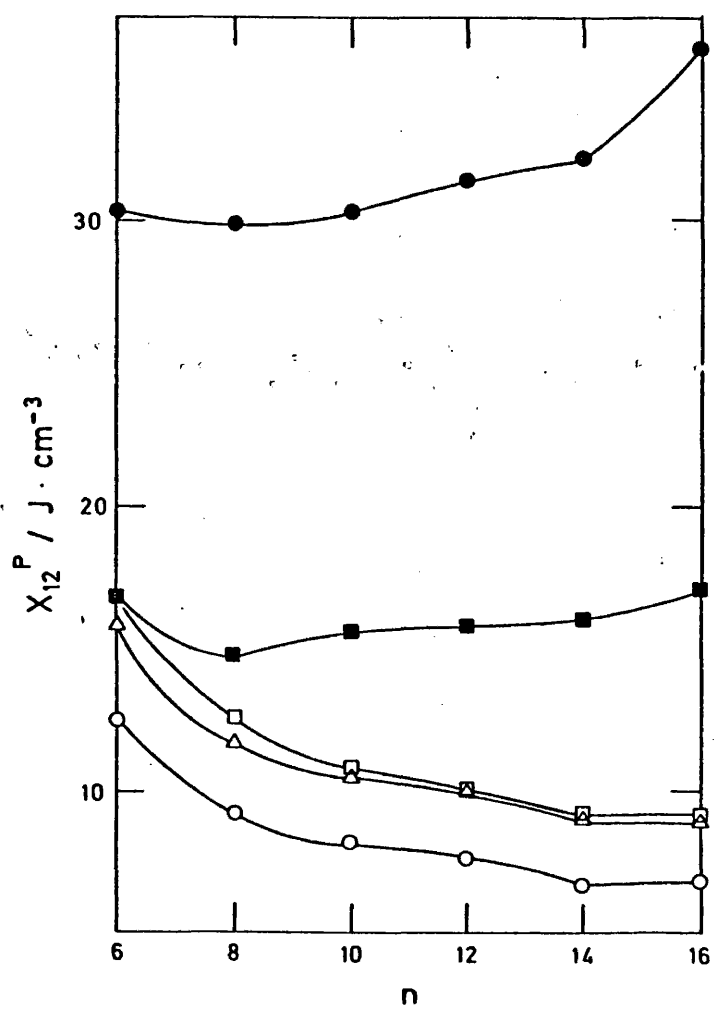


FIGURA 33

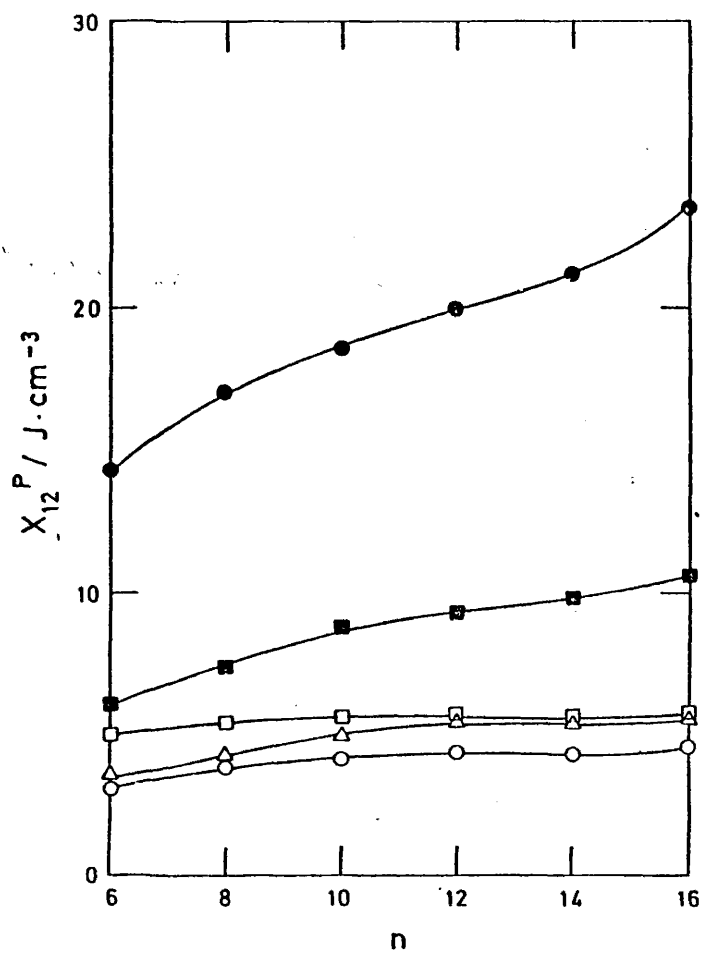


FIGURA 34

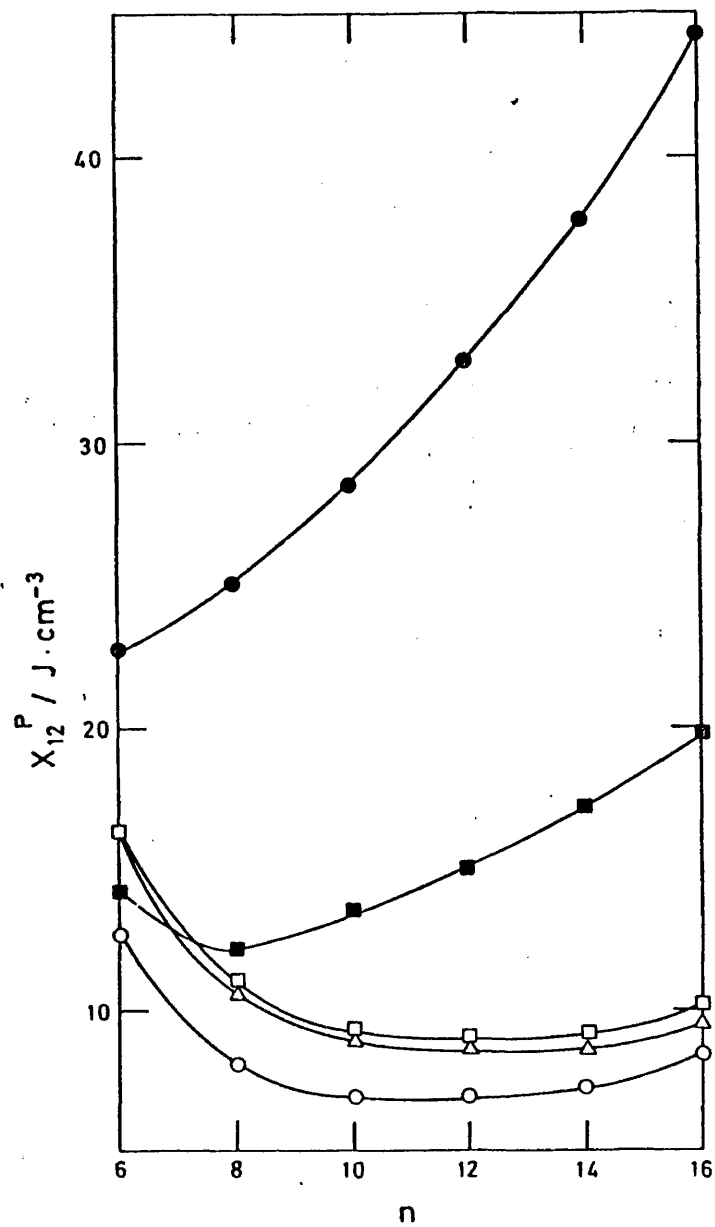


FIGURA 35

FIGURAS 36 Y 37.

Variación del parámetro χ_{12} , obtenido de los valores experimentales de H^E , con la fracción molar.

Figura 36. Tolueno + n-alcanos.

(a) Modelo 1.

(b) Modelo 2.

Figura 37. (a) Tolueno + n-alcanos. Modelo 3.

(b) m-xileno + n-hexano. —, modelo 1;

---, modelo 2; ·····, modelo 3.

En ambas figuras, los símbolos empleados para representar las mezclas de tolueno con los diferentes n-alcanos son los mismos que en las figuras 23-28.

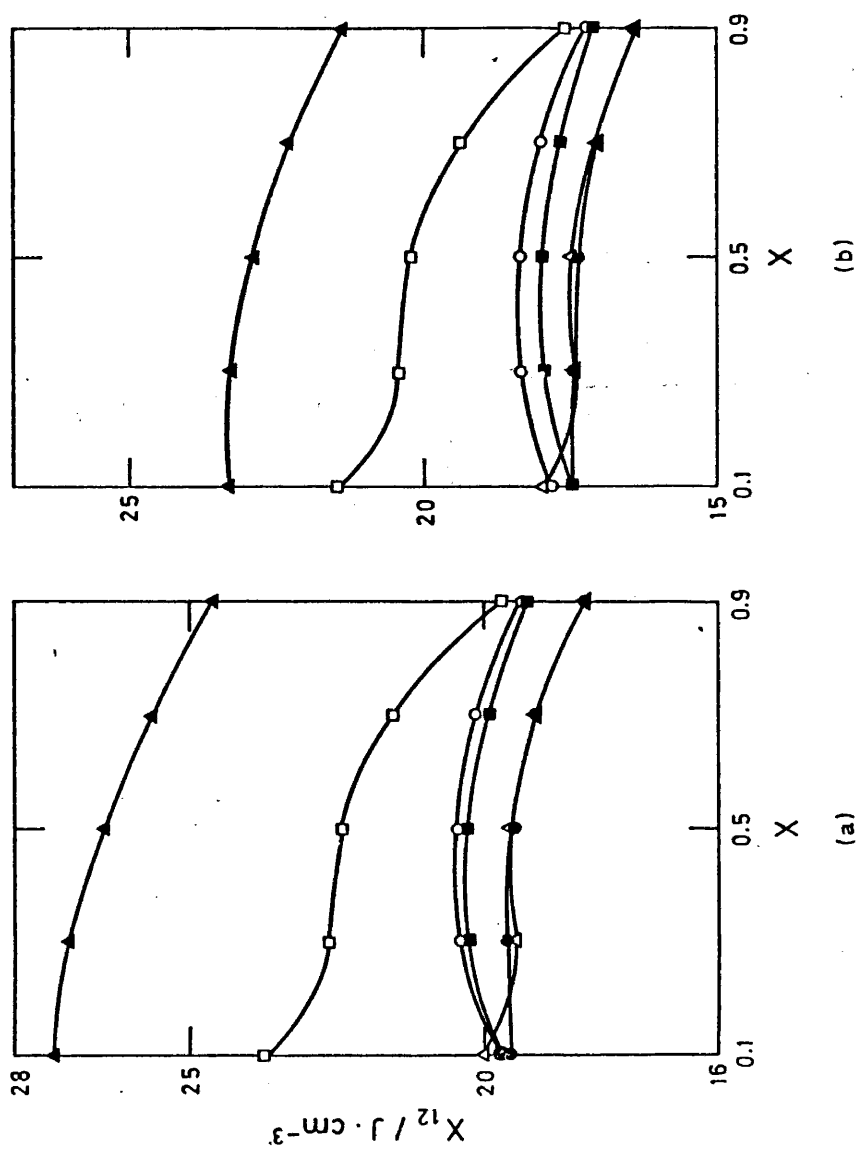


FIGURA 36

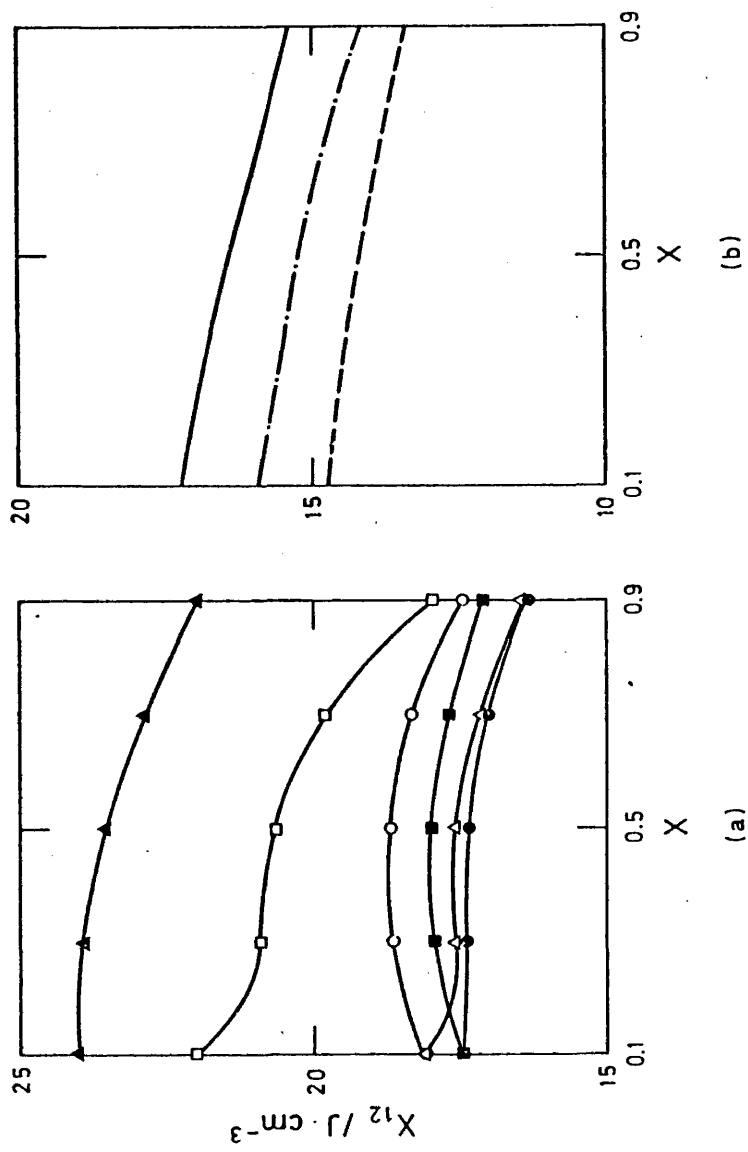


FIGURA 37

FIGURA 38

Volumenes de exceso, V^E , frente a la fracción molar de tolueno para mezclas de tolueno + n-alcanos. Los puntos representan los valores experimentales (los símbolos utilizados son los mismos que en la figura 11); la línea de trazo continuo representa los valores experimentales del sistema tolueno + n-hexano, y la línea de trazo discontinuo los valores calculados de la teoría, empleando datos de H^E y el modelo 1 para el cálculo de χ_{12}^P .

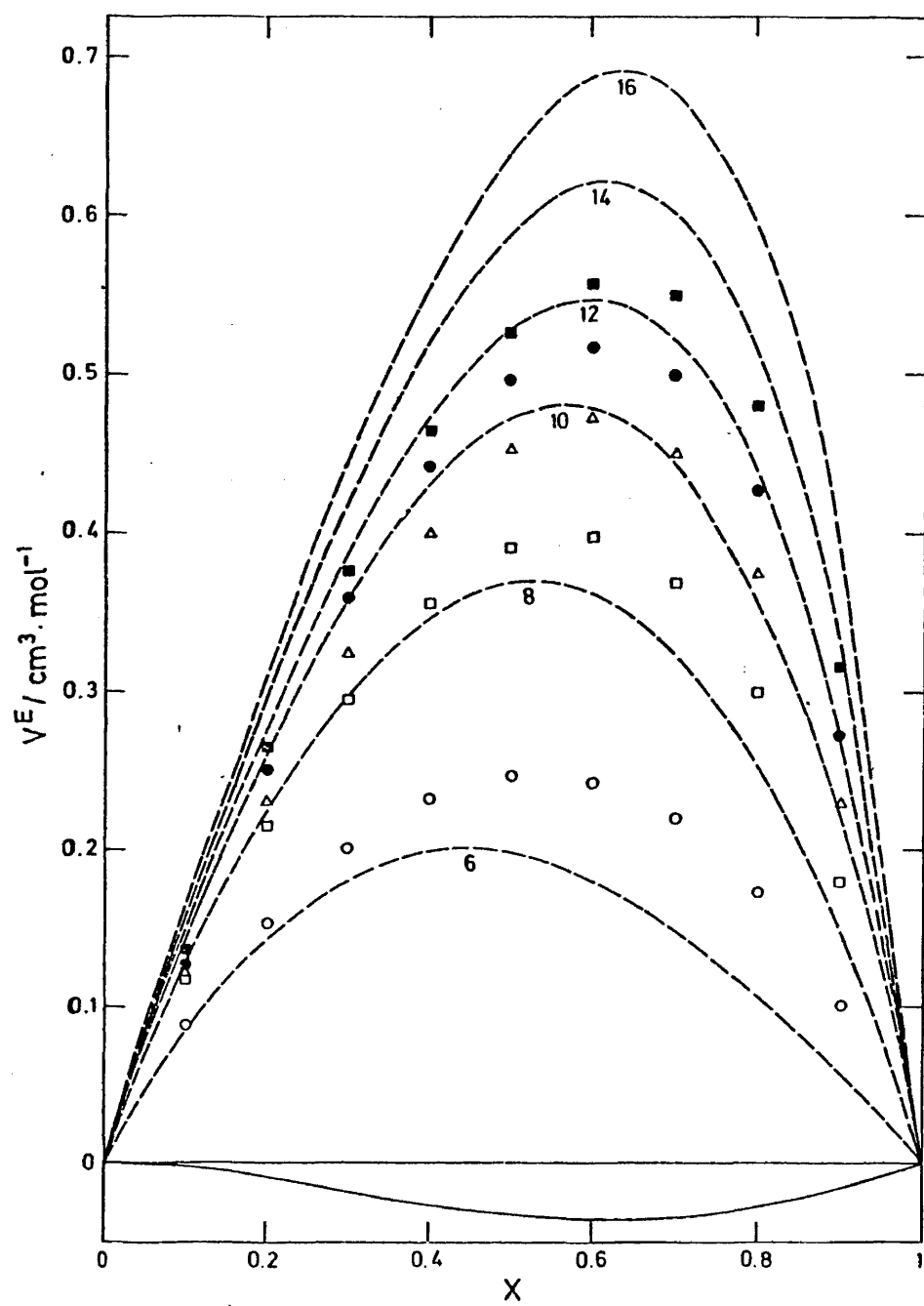


FIGURA 38

206

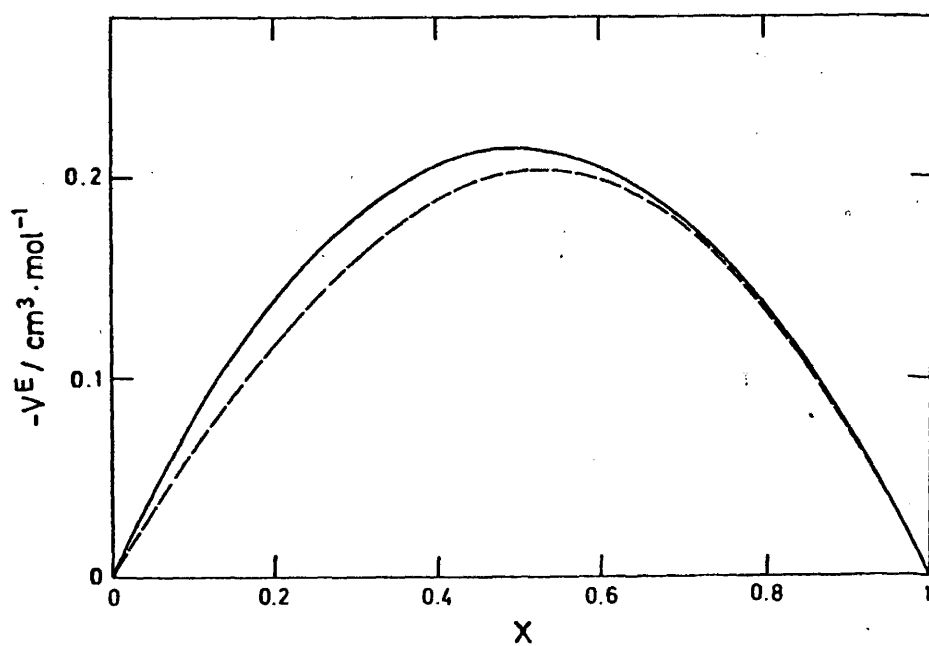


FIGURA 39

Volúmenes de exceso del sistema m-xileno + n-hexano:—, ecuación de suavizado de los datos experimentales;---, valores obtenidos de la teoría utilizando χ_{12}^P calculado de H^E .

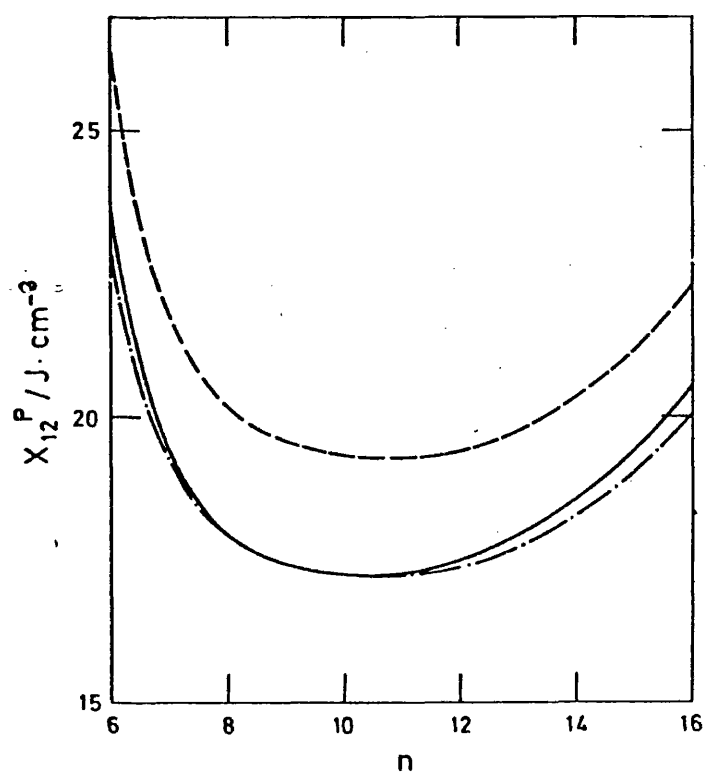


FIGURA 40

Valores de x_{12}^P , obtenidos de H^E , frente al número de átomos de carbono del n-alcano, n , para mezclas de tolueno + n-alcenos. ---, modelo 1; - · - · -, modelo 2; —, modelo 3.

FIGURA 41

Valores de x_{12}^p , obtenidos de los valores experimentales de $(\partial V/\partial T)_p$ a 298.15K, frente a la fracción molar del xileno. Las líneas representan los valores obtenidos utilizando el modelo 3: —, p-xileno + n-hexano; ---, m-xileno + n-hexadecano; -.-.-, p-xileno + n-hexadecano.

Modelo 1: ○, p-X + n-C₁₆; □, p-X + n-C₆; △, m-X + n-C₁₆.

Modelo 2: ●, p-X + n-C₁₆; ■, p-X + n-C₆; ▲, m-X + n-C₁₆.

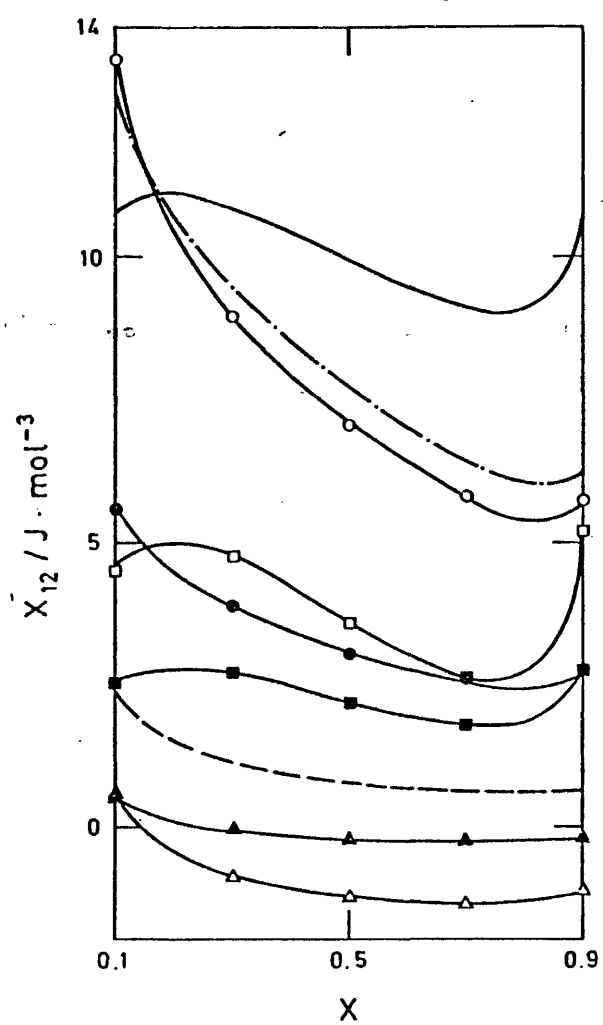


FIGURA 41

FIGURA 42

Volumenes de exceso a 298.15K frente a la fracción molar de xileno. (a), p-X + n-C₁₆; (b), m-X + n-C₁₆; (c), p-X + n-C₆. —, ecuación de suavizado de los datos experimentales. Los valores obtenidos de la teoría utilizando x_{12}^p calculado de $(\partial V/\partial T)_p$ a 298.15K se han representado como: ---, modelo 1; -·-·-, modelo 2; -·-·-, modelo 3.

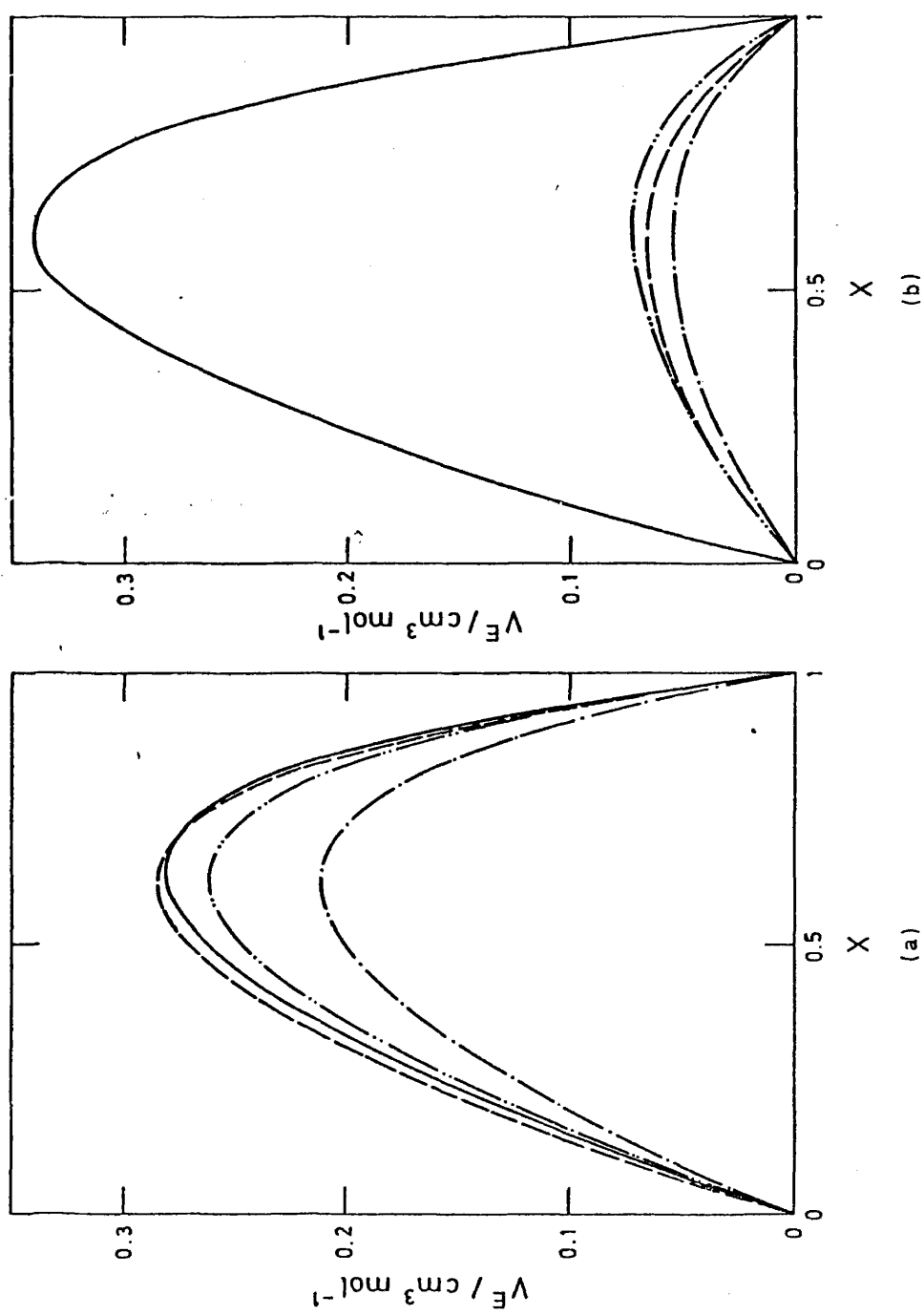


FIGURA 42

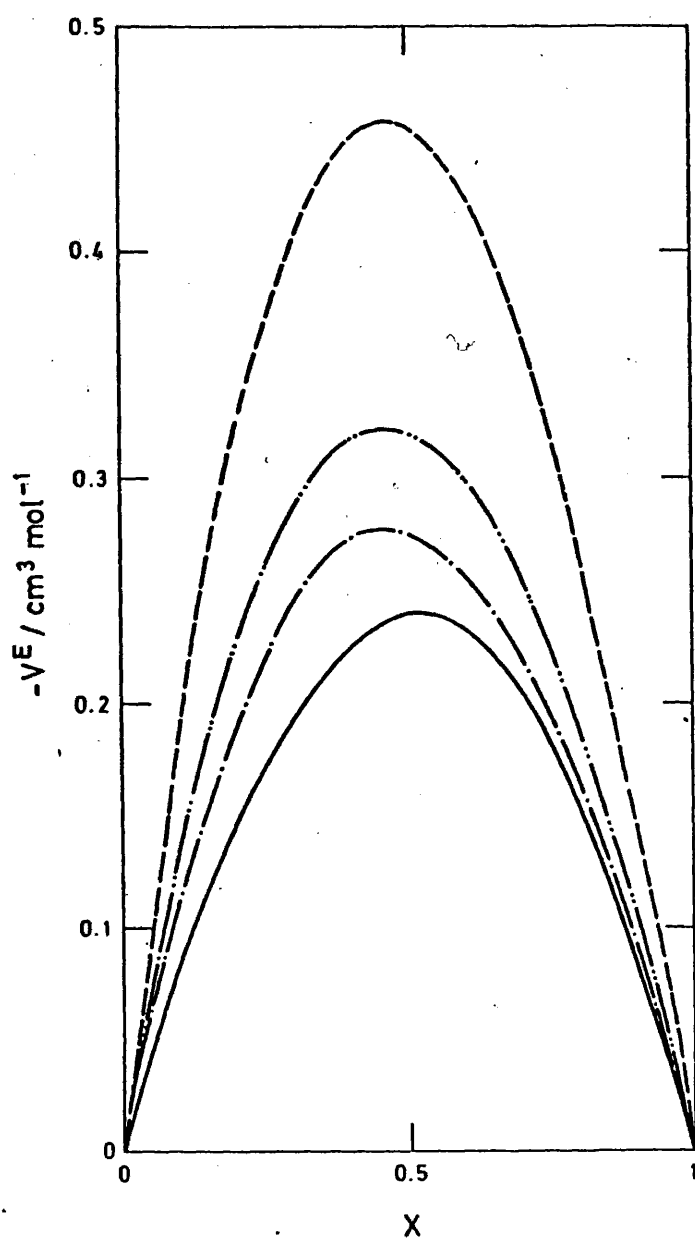


FIGURA 42 (cont.)

4.6.- EFECTOS DE ORDEN E IMPEDIMENTO ESTERICO

Las propiedades de mezcla de sistemas no polares dependen de la variación de energía que experimenta el sistema cuando se pasa de los contactos entre moléculas iguales a contactos entre moléculas diferentes. Esta contribución está relacionada, como hemos visto, con el parámetro χ_{12} .

Recientes medidas^{15,20,38)} de distintas propiedades de exceso, fundamentalmente de H^E y C_p^E , han mostrado que existen dos contribuciones adicionales debidas a la forma molecular.

Una de ellas se ha encontrado que es debida a las correlaciones de orden presentes en algunos líquidos en estado puro, tales como los n-alcenos. Estas correlaciones de orden se destruyen cuando un líquido ordenado se mezcla con moléculas globulares, dando una contribución a la propiedad de exceso que llamaremos χ_{ORD}^E ; esta contribución no existe, o tiene menor importancia, en dos casos: cuando los dos líquidos mezclados se componen de moléculas globulares, ya que su forma más isotrópica no favorece la correlación de orientaciones, o cuando se mezclan moléculas ordenadas ya que, en este caso, la disolución es tan ordenada como los componentes puros.

La otra contribución que llamaremos χ_{IE}^E se ha empezado a considerar solo muy recientemente^{16,21,39)} y parece estar relacionada con la presencia de una molécula con impedimento estérico en la mezcla.

El análisis de propiedades de mezcla de líquidos semejantes en naturaleza química y en volumen libre, pero cuyas moléculas

las tienen diferentes formas, muestra que estas dos contribuciones son las principales responsables de los valores observados experimentalmente de las propiedades de la mezcla.

A la vista de lo expuesto anteriormente se puede suponer, a priori, que el hecho de que los valores de χ_{12} sean diferentes de cero será la consecuencia de una o varias de las siguientes causas⁴⁰⁾:

- 1- Diferencias en los campos de fuerza que rodean a las moléculas de los componentes de la mezcla.
- 2- Diferencias en el orden de corto alcance que presentan los componentes en estado puro, lo que origina una destrucción de orden cuando se mezclan.
- 3- Diferencias en el grado de impedimento estérico de los distintos componentes de la mezcla.

La primera es una contribución generalmente positiva tanto a χ_{12} como a v^E ; la destrucción del orden de uno de los componentes también parece conducir a contribuciones positivas a v^E 26); en cuanto a la tercera contribución, recientes trabajos²¹⁾ parecen demostrar que rebaja el volumen de exceso y que, además, este efecto predomina sobre el de destrucción de orden de corto alcance para los alcanos de menor número de átomos de carbono.

Si se considera que la contribución única a χ_{12} es la causa 1, χ_{12} debería ser independiente de la temperatura, como lo es el término de interacción en sí mismo; sin embargo, si la contribución 2 es importante los valores de χ_{12} deben disminuir al aumentar la temperatura, ya que el orden de corto alcance que puede existir entre las moléculas de los líquidos que constituyen

la mezcla decrece rápidamente al aumentar la temperatura.

4.6.1.-Estimación de las Contribuciones de Orden

Bothorel y colaboradores⁴¹⁾ han utilizado la dispersión Rayleigh despolarizada para estudiar las correlaciones de orden, tanto en los componentes puros como en sus mezclas, y poder interpretar datos termodinámicos. Para ello, han introducido un parámetro semiempírico J_{ij} , definido por Kielich⁴²⁾, que caracterizaría las correlaciones de orden entre dos moléculas vecinas i y j . Así, la energía requerida para romper un contacto $i-j$ debe contener una contribución de orden dependiente de J_{ij} . Por tanto

$$x_{12}(\text{ORD}) = \text{cte} \cdot \Delta J_{12} \quad (4.80)$$

$$\text{siendo } \Delta J_{12} = (J_{11} + J_{22})/2 - J_{12} \quad (4.81)$$

donde ΔJ_{12} representaría el decrecimiento de orden por efecto de la mezcla.

En algunos casos¹⁶⁾ se puede hacer la aproximación

$$J_{12} \approx (J_{11} \cdot J_{22})^{1/2} \quad (4.82)$$

con lo que ΔJ_{12} se puede escribir como

$$\Delta J_{12} = (J_{11}^{1/2} - J_{22}^{1/2})^2 \quad (4.83)$$

Si suponemos ahora que tomamos una serie de mezclas constituidas por un componente 1, tolueno o xileno, mas distintos n-alcanos, la contribución energética no debe variar al aumentar la longitud de la cadena, ya que numerosos experimentos han puesto de manifiesto que la interacción metilo-metileno es desprecia

ble^{16,40)}, podemos escribir por lo tanto

$$\chi_{12} = \chi_{12}(\text{c.f.}) + \chi_{12}(\text{ORD}) \quad (4.84)$$

La suposición de que los campos de fuerza de los tres xilenos son análogos está justificada por los trabajos de Lam y colaboradores⁴³⁾ sobre mezclas de xilenos que muestran la gran similitud energética entre ellos, encontrando valores de χ_{12} muy pequeños.

Por tanto, una representación de χ_{12} frente a ΔJ debería dar una recta cuya ordenada en el origen sería χ_{12} debido a las diferencias entre los campos de fuerza de los componentes 1 y los alcanos.

Los valores de J_{11} para los compuestos puros a 25°C se han tomado de la referencia 36 para los n-alcanos y de la referencia 44 para los xilenos y el tolueno y se muestran en la tabla 34; en esta misma tabla aparecen los valores de J_{12} experimentales para las mezclas estudiadas en la bibliografía⁴⁴⁾, así como los valores de ΔJ_{12} calculados utilizando la expresión - 4.81 .

Para aquellas mezclas de las que no se dispone de resultados experimentales para J_{12} es posible calcular dicho valor - utilizando la aproximación dada por la ecuación 4.82 ; sin embargo, para nuestros sistemas, esta aproximación no parece ser muy válida. Hemos comparado los resultados experimentales de J_{12} y los obtenidos por este procedimiento y las diferencias son - muy grandes; por lo tanto, únicamente, emplearemos datos experimentales para nuestros cálculos.

En la figura 43 hemos representado los valores equimolares de V^E frente a ΔJ ; se observa como la dependencia es análoga para todos los grupos de sistemas y como existe una fuerte variación al pasar del hexano al octano, suavizándose luego para los alcanos de cadena más larga. Asimismo en la figura 44 hemos representado los valores de χ_{12}^P frente a ΔJ ; se observa como para el tolueno + n-alcanos, a partir del octano, existe una correlación perfecta entre los puntos, aumentando χ_{12} al hacerlo ΔJ ; este comportamiento ha sido puesto de manifiesto para otros sistemas estudiados en la bibliografía^{15a)} constituidos por moléculas aproximadamente globulares que son las que se consideran como destructoras de orden (ciclohexano, 2,2 dimetilbutano, etc.). La dependencia observada para los n-alcanos + xilenos es justamente la contraria: χ_{12} disminuye al aumentar ΔJ y, de nuevo, las mezclas con n-hexano se alejan mucho de esa posible dependencia lineal.

Hemos ajustado por el procedimiento de los mínimos cuadrados los valores de χ_{12}^P frente a los ΔJ_{12} para los cuatro puntos correspondientes al tolueno (excepto n-hexano) y la ecuación obtenida es

$$\chi_{12}(\text{J/cm}^3) = 14.5 + 3.3\Delta J$$

siendo el coeficiente de correlación del ajuste de 0.99.

Para los puntos correspondientes a los xilenos, exceptuando los tres del n-hexano se obtiene

$$\chi_{12}(\text{J/cm}^3) = 12.4 - 4.\Delta J$$

siendo el coeficiente de correlación de 0.8.

A la vista de estos resultados parece que el aumento de χ_{12} y también de V^E para los sistemas constituidos por tolueno + n-alcanos de cadena suficientemente larga está justificado por la destrucción del orden existente en la cadena del alcano debida al tolueno; es importante destacar aquí que el tolueno es el único derivado sustituido del benceno que se comporta como ideal⁴⁴⁾ al analizar su respuesta a la técnica de dispersión Raileigh des polarizada; esto es, no deben existir interacciones moleculares que supongan correlaciones de orden. En otras palabras, el tolueno no es un líquido ordenado.

Los xilenos sin embargo son moléculas bastante ordenadas, como parece deducirse de los valores de J_{11} que se muestran en la tabla 34; además, contrariamente al benceno, sus moléculas tienden a colocarse paralelamente las unas a las otras (paratropismo) al igual que las cadenas de los n-alcanos; es decir, en el caso de las mezclas de benceno con n-alcanos existe una lucha entre dos tendencias opuestas (diatropismo del benceno y paratropismo de los alcanos), mientras que en las mezclas de xilenos con alcanos ambas tendencias tienen el mismo signo por lo que puede suponerse que la solución es también ordenada. Este orden en la disolución podría ser el responsable de la disminución de χ_{12} al aumentar la longitud de la cadena y el aumento de V^E con n tendría su origen en el término de la ecuación de estado.

Habría que señalar, sin embargo, que los valores de J_{12} no se pueden dar como exactos ya que J_{12} (y J_{ii} en general) se define para moléculas de tipo Langevin⁴¹⁾, cuyo elipsoide de

TABLA 34

VALORES DE J_{11} PARA LOS N-ALCANOS, LOS XILENOS Y EL TOLUENO; Y
DE J_{21} Y ΔJ_{21} PARA SUS MEZCLAS.

| Compuesto | J_{11} | Sistema | J_{21} | ΔJ_{21} |
|-------------------|----------|-------------------------|----------|-----------------|
| n-C ₆ | 0.188 | p-X + n-C ₆ | -0.08 | 0.339 |
| n-C ₈ | 0.400 | p-X + n-C ₁₀ | -0.21 | 0.681 |
| n-C ₁₀ | 0.602 | p-X + n-C ₁₆ | -0.42 | 1.209 |
| n-C ₁₂ | 0.824 | m-X + n-C ₆ | 0 | 0.194 |
| n-C ₁₄ | 1.036 | m-X + n-C ₁₀ | -0.1 | 0.506 |
| n-C ₁₆ | 1.248 | m-X + n-C ₁₆ | -0.28 | 1.004 |
| T | 0 | o-X + n-C ₆ | 0 | 0.169 |
| p-X | 0.33 | o-X + n-C ₁₀ | -0.1 | 0.481 |
| m-X | 0.20 | o-X + n-C ₁₆ | -0.32 | 1.019 |
| o-X | 0.14 | T + n-C ₆ | 0.07 | 0.024 |
| | | T + n-C ₈ | 0.03 | 0.17 |
| | | T + n-C ₁₀ | -0.02 | 0.326 |
| | | T + n-C ₁₂ | -0.06 | 0.472 |
| | | T + n-C ₁₆ | -0.20 | 0.824 |

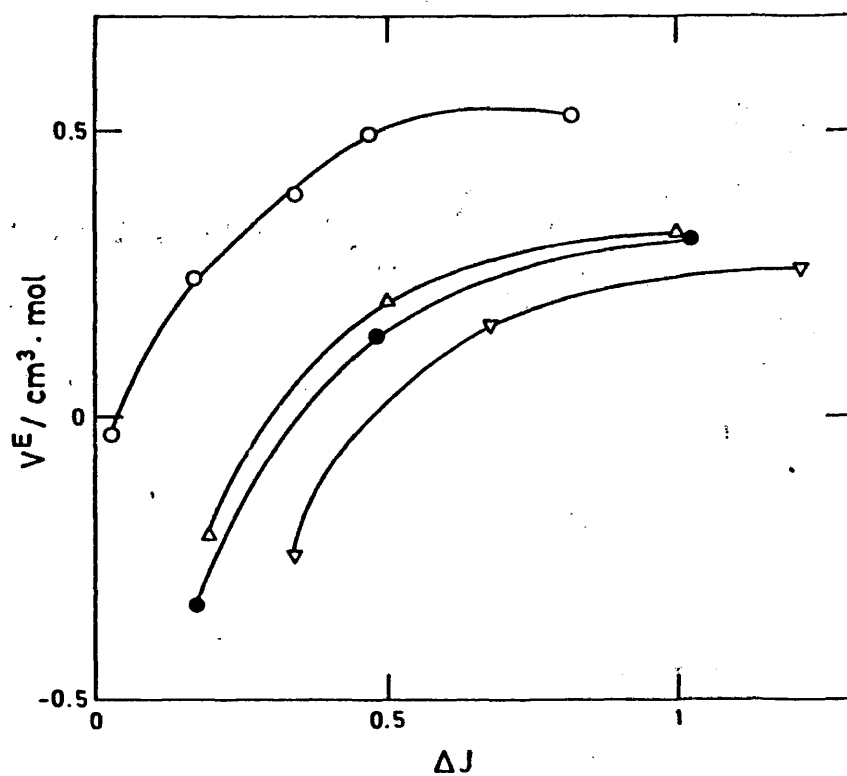


FIGURA 43

Valores equimolares de V^E frente a ΔJ para los sistemas constituidos por n-alcenos + : ○, tolueno; ●, o-xileno; Δ, m-xileno; ▽, p-xileno.

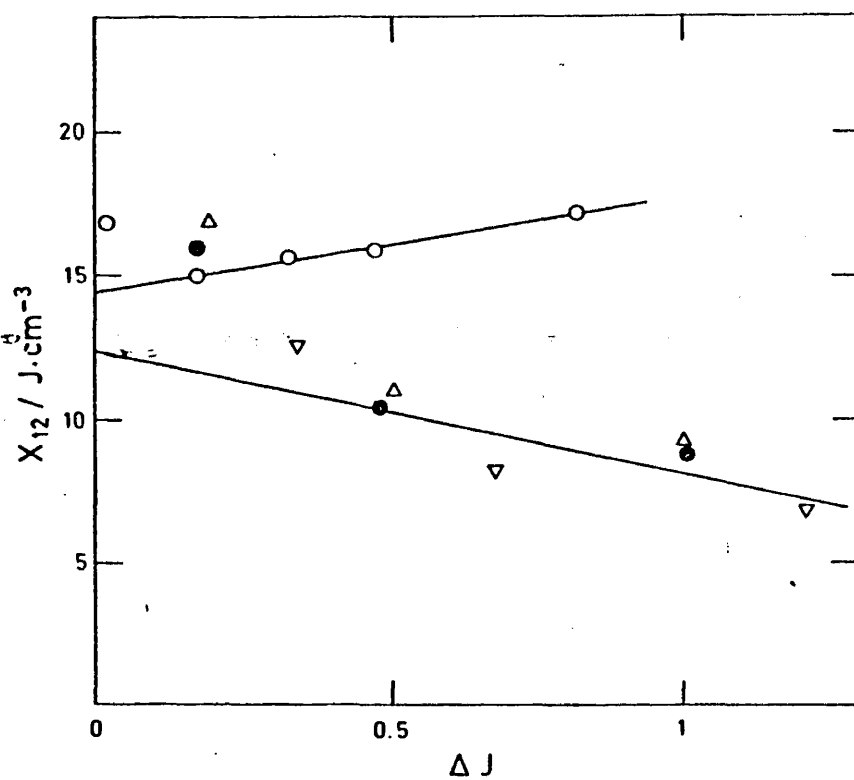


FIGURA 44

Valores de χ_{12}^p , obtenidos de V^E utilizando el modelo 1, frente a ΔJ . Los símbolos utilizados representan los mismos sistemas que en la figura 43.

polarizabilidad es de revolución, y para el caso del tolueno y de los xilenos no se da esta condición. De todas formas, según Clement⁴⁴⁾, los valores de J_{12} , al menos para el tolueno y el p-xileno, son numéricamente significativos. Solo es posible dar un valor cualitativo a los resultados obtenidos.

4.6.2.-Estimación del Impedimento Estérico

Para los n-alcanos de cadena más corta, como vimos anteriormente, parece ser que existe un efecto más importante que el de destrucción del orden a la hora de interpretar las propiedades de la mezcla, y que tal efecto se encuentra relacionado con la presencia en la mezcla de una molécula estéricamente impedida. Para estudiar la influencia de este impedimento estérico suelen compararse mezclas de compuestos isómeros, en las cuales los efectos de orden y de disimilaridad de energía de contacto son análogos.

En nuestro caso, la comparación de mezclas de los tres xilenos isómeros con alcanos con bajo número de átomos de carbono puede darnos una idea cualitativa de la influencia de este efecto. Para cuantificar el impedimento estérico se suele utilizar el parámetro z_g ⁴⁵⁾, que representa el número medio de conformaciones "gauche" de la molécula en equilibrio, o bien el volumen molar¹⁶⁾. No se han encontrado datos de z_g en la bibliografía para los xilenos por lo que utilizaremos el volumen molar como medida del impedimento estérico de nuestros isómeros. Los volúmenes molares son $121.22\text{cm}^3/\text{mol}$ para el o-xileno, $123.45\text{cm}^3/\text{mol}$ para el m-xileno y $123.93\text{cm}^3/\text{mol}$ el del p-xileno; luego el o-xileno es la

molécula más impedida estéricamente. Por tanto, en las mezclas con o-xileno debe existir una contribución negativa adicional al volumen de exceso. En la figura 15 se observa como, para valores de n menores que 12, las mezclas con o-xileno presentan volúmenes de exceso más negativos que las correspondientes mezclas con p-xileno. Cualitativamente podría justificarse este hecho por el mayor impedimento estérico del o-xileno frente al p-xileno; al aumentar n empiezan a ser más importantes los efectos de orden, por lo tanto, las disoluciones con p-xileno deben estar más fuertemente ordenadas que las de los otros dos xilenos. Recordemos aquí que los puntos de fusión son -25.18°C para el o-xileno, -47.82°C para el m-xileno y 13.26°C el del p-xileno, por tanto a 25°C el p-xileno debe estar bastante ordenado. En las mezclas con m-xileno se refuerzan los dos efectos; por una parte, los sistemas que contienen m-xileno deben ser los menos ordenados (contribución positiva a V^E) y el efecto del impedimento estérico es análogo al del p-xileno; por lo tanto sus volúmenes de exceso serán los más fuertemente positivos.

No es posible hacer una estimación cuantitativa del efecto que sobre V^E tiene el impedimento estérico ya que solo disponemos de tres isómeros y, además, no solo difieren en esta propiedad sino también en cuanto a su grado de ordenamiento.

4.6.3.-Influencia de la Temperatura en el Volumen de Exceso

Vimos anteriormente que, al aumentar la temperatura las correlaciones de orden se destruyen por lo que χ_{12} debería disminuir al aumentar la temperatura. Además, si el orden en los n-alcanos

viene determinado principalmente por el volumen libre del líquido^{38,46)}, este aumentará al aplicar presión ya que aumentará la densidad de empaquetamiento de los segmentos de la molécula; por lo tanto, en los sistemas en los que hay destrucción del orden la presión hará aumentar H^E y S^E mas que en aquellos en los que no exista. La dependencia con la presión de estas cantidades termodinámicas se encuentra relacionada con la dependencia de V^E con la temperatura a través de

$$(\partial H^E / \partial p)_T = V^E - T(\partial V^E / \partial T)_p \quad (4.85)$$

$$(\partial S^E / \partial p)_T = -(\partial V^E / \partial T)_p \quad (4.86)$$

A la vista de estas relaciones es de esperar que los valores de $(\partial V^E / \partial T)_p$ serán anómalamente negativos para aquellos en los que haya destrucción de orden durante la mezcla y serán muy cercanos a cero para los sistemas en los que no exista tal contribución.

Utilizando los datos de la tabla 20 hemos calculado $(\partial V^E / \partial T)_p$ a fracción molar 0.5 para los sistemas medidos y los valores encontrados en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ son

| | |
|-------------------------|--------------|
| p-Xileno + n-Hexadecano | 1.10^{-3} |
| p-Xileno + n-Hexano | -5.10^{-3} |
| m-Xileno + n-Hexadecano | 3.10^{-4} |

Estos resultados parecen indicar, como decíamos anteriormente, que para los sistemas p-xileno + n-hexadecano y m-xileno + n-hexadecano no hay destrucción de orden cuando se produce la mezcla; el resultado encontrado para el sistema p-xileno + n-hexano podría estar relacionado con la destrucción de orden en el p-xi

leno (líquido ordenado) por parte del n-hexano, líquido considerado como destructor del orden orientacional. Esto podría justificar los valores tan elevados, comparados con el resto de la serie, del parámetro χ_{12} obtenido del volumen de exceso.

Además de esto, hemos calculado la variación del parámetro χ_{12} con la temperatura, obteniéndolo de los datos de V^E a 40°C y 45°C de los sistemas p-xileno + n-hexano y p-xileno + n-hexadecano. En la figura 45 hemos representado los valores de χ_{12} frente a la fracción molar (los datos de V^E son los de la tabla 23). Se puede observar que la mezcla p-xileno + n-hexano presenta una mayor variación de χ_{12} con la fracción molar que el otro sistema estudiado. Hemos calculado asimismo los valores de χ_{12}^P para cada temperatura, los cuales hemos representado en la figura 46. Para el sistema p-xileno + n-hexadecano χ_{12}^P disminuye, aunque ligeramente, con la temperatura para los tres modelos de potencial; sin embargo, para el otro sistema únicamente el modelo de Flory predice un pequeño aumento de χ_{12} con T, mientras que los otros dos predicen una ligera disminución. Esta variación tan pequeña podía estar justificada por el hecho de que puede suponerse que a 40°C prácticamente no se ha perdido nada del orden existente en el p-xileno por lo que los efectos de orden debidos al xileno siguen manteniéndose y lo mismo puede decirse respecto al hexadecano. Necesitaríamos, pues, conocer χ_{12} a una temperatura bastante superior para poder considerar que había desaparecido la contribución a χ_{12} debida al orden.

A pesar de que no pueden darse conclusiones definitivas a

la vista de estos datos, lo que si parece bastante probable es que, a 25°C, en los sistemas con alcanos superiores, en los cuales ya son importantes las correlaciones de orden, estas no son anuladas cuando se produce la mezcla con un xileno y que los valores encontrados para χ_{12} de xilenos + n-hexano podría tener su origen en la contribución positiva debida a la destrucción de orden del xileno por parte del n-hexano.

FIGURA 45

x_{12} , obtenido de V^E a diferentes temperaturas, frente a la fracción molar del xileno. Modelo 1: \circ , p-X + n-C₁₆ a 45°C; Δ , p-X + n-C₁₆ a 40°C; —, p-X + n-C₆ a 40°C. Modelo 2: \bullet , p-X + n-C₁₆ a 45°C; \square , p-X + n-C₁₆ a 40°C; ---, p-X + n-C₆ a 40°C. Modelo 3: \blacktriangle , p-X + n-C₁₆ a 45°C; \blacksquare , p-X + n-C₁₆ a 40°C; -.-.-, p-X + n-C₆ a 40°C.

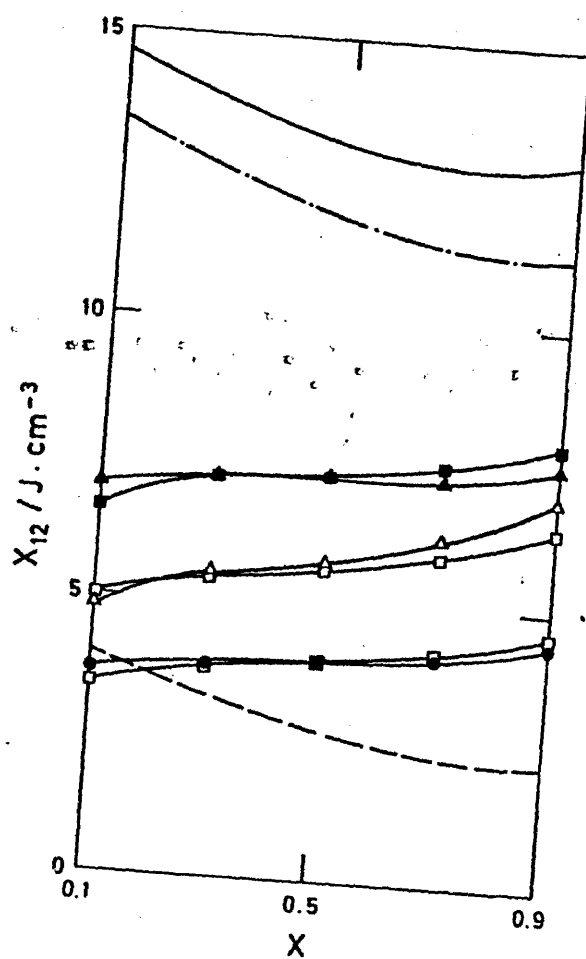


FIGURA 45

FIGURA 46

Valores de χ_{12}^p , obtenidos de V^E a diferentes temperaturas, frente a la temperatura. O, modelo 1; \square , modelo 2; Δ , modelo 3.

En la parte superior se han representado los datos correspondientes al sistema p-xileno + n-hexadecano; y en la inferior los del p-xileno + n-hexano.

228

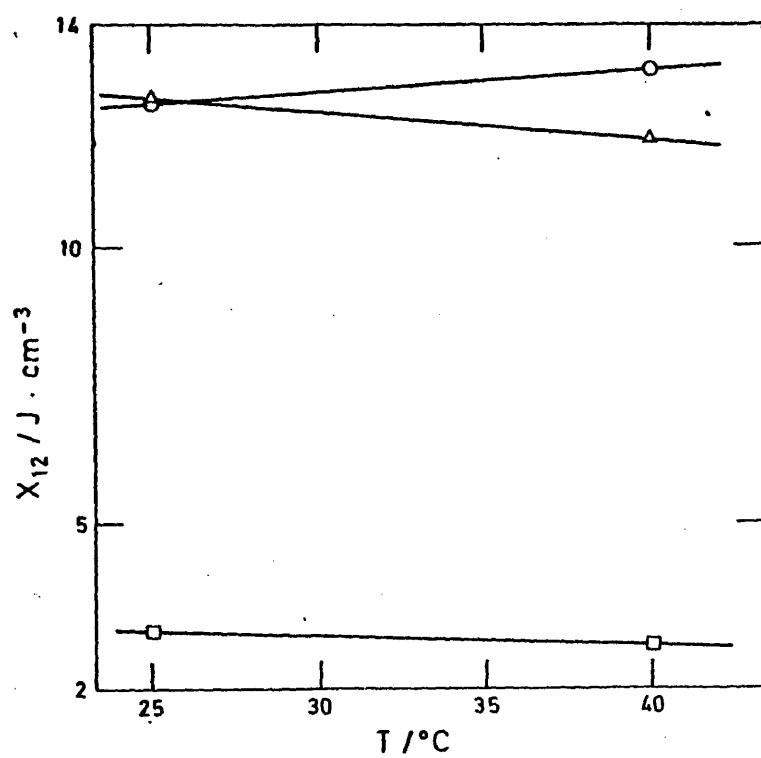
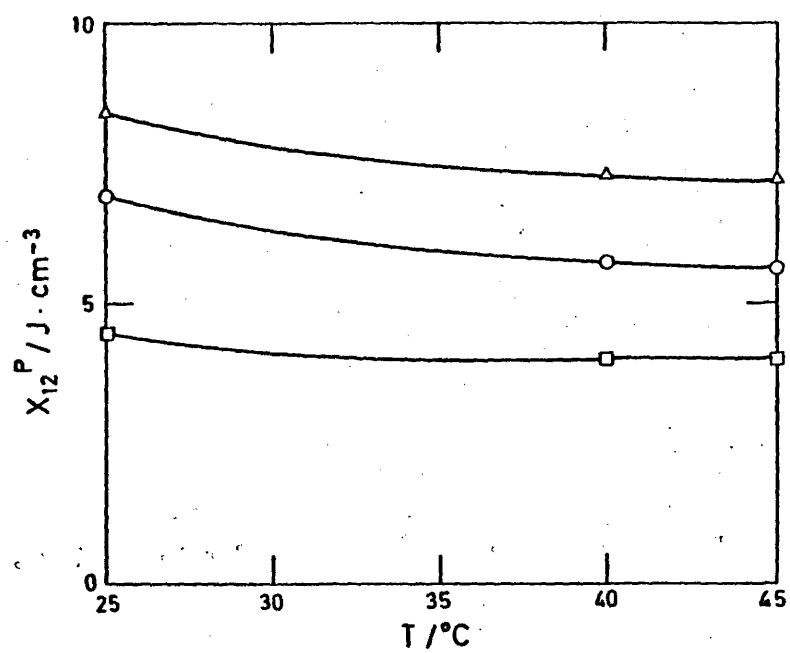


FIGURA 46

BIBLIOGRAFIA

- 1.- T.L. Hill. *"Introducción a la Termodinámica Estadística"*.
Ed. Paraninfo. Madrid. 1970.
- 2.- E.A. Guggenheim. *"Mixtures"*. Oxford University Press. 1952.
- 3.- a) J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire. *Proc. Roy. Soc.*
1937, A163, 63. b) Idem. 1938, A164, 1.
- 4.- I. Prigogine, G. Garikian. *Physica*. 1950, 16, 239.
- 5.- H.C. Longuet-Higgins. *Proc. Roy. Soc.* 1951, A205, 247.
- 6.- I. Prigogine, A. Bellemans, A. Englert-Chowles. *J. Chem.*
Phys. 1956, 24, 518.
- 7.- I. Prigogine y col. *"The Molecular Theory of Solutions"*.
North Holland Publishing Company. Amsterdam. 1957. Capítul
os 16 y 17.
- 8.- P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij. *J. Chem. Am. Soc.* 1964,
86, 3507.
- 9.- P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij. *J. Chem. Am. Soc.* 1964,
86, 3515.
- 10.- P.J. Flory. *J. Am. Chem Soc.* 1965, 87, 1833.
- 11.- A. Abe, P.J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1838.
- 12.- D. Patterson, S.N. Bhattacharyya, P. Picker. *Trans. Faraday*
Soc. 1968, 64, 648.
- 13.- D. Patterson, J.M. Bardin. *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66, 321.
- 14.- D. Patterson, G. Delmas. *Disc. Faraday Soc.* 1970, 49, 98.
- 15.- a) V.T. Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrede. *J. C. S.*
Faraday II. 1974, 70, 1465.
b) M.D. Croucher, D. Patterson. *J.C.S. Faraday II*. 1974, 70,
1479.

- c) P. Tancrede, D. Patterson, V.T. Lam. *J.C.S. Faraday II*. 1975, 71, 985.
- 16.- P. Tancrede, P. Bothorel, P. de St. Romain, D. Patterson. *J.C.S. Faraday II*. 1977, 73, 15.
- 17.- P. Tancrede, D. Patterson, P. Bothorel. *J.C.S. Faraday II*. 1977, 73, 29.
- 18.- M.D. Coucher, D. Patterson. *J. Solution Chem*. 1979, 8, 573.
- 19.- G. Delmas, N.T. Thanh. *J. Phys Chem*. 1977, 81, 1730.
- 20.- R. Philippe, G. Delmas, P.N. Hong. *Can. J. Chem*. 1978, 56, 2856.
- 21.- P. de St. Romain, H.T. Von, D. Patterson. *J.C.S. Faraday I*. 1979, 75, 1700.
- 22.- D. Patterson. *Pure & Appl. Chem*. 1976, 47, 305.
- 23.- L. Tonks. *Phys. Rev*. 1936, 50, 955.
- 24.- H. Eyring, J.O. Hirschfelder. *J. Phys. Chem*. 1937, 41, 249.
- 25.- R.L. Arenosa, C. Menduïña, G. Tardajos, M. Díaz Peña. *J. Chem. Thermodynamics*. 1979, 11, 825.
- 26.- G. Delmas, P. de St. Romain, P. Purves. *J.C.S. Faraday I*. 1975, 71, 1181.
- 27.- J.V. Champion, A. Dandridge, G.H. Meeten. *J.C.S. Dis. Faraday Soc*. 1978, 66, 266.
- 28.- R.L. Arenosa. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1976.
- 29.- R.N. Lichtenthaler, D.D. Liu, J.M. Prausnitz. *Ber. Bunsen. Gesellschaft Phys. Chem*. 1974, 78, 470.
- 30.- J.A.R. Renuncio, J.M. Prausnitz. *Macromolecules*. 1976, 9, 1898.

- 31.- R.N. Lichtenthaler, D.S. Abrams, J.M. Prausnitz. *Can. J. Chem.* 1973, 51, 3071.
- 32.- M.D. Donhue, J.M. Prausnitz. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1586.
- 33.- A. Bondi. *"Molecular Crystals, Liquids and Gases"*. Wiley. London. 1968.
- 34.- J. Núñez Delgado. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1973.
- 35.- E. Aicart. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1981.
- 36.- R.G. Rubio. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1981.
- 37.- H.I. Paz Andrade, M.C. Baluja, L. Núñez. *An. Quim.* 1970, 66, 949.
- 38.- S.N. Bhattacharyya, D. Patterson. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 2979.
- 39.- P. de St. Romain, H.T. Von, D. Patterson. *J.C.S. Faraday I.* 1979, 75, 1708.
- 40.- M. Barbe, D. Patterson. *J. Solution Chem.* 1980, 9, 753.
- 41.- P. Botherel, C. Such, C. Clement. *J. Chim. Phys.* 1972, 10, 1453.
- 42.- S. Kielich. *Chem. Phys. Letters.* 1971, 10, 516.
- 43.- V.T. Lam, S. Murakami, G.C. Benson. *J. Chem. Thermodynamics.* 1970, 2, 17.
- 44.- C. Clement. *J. Chim. Phys.* 1978, 75, 747.
- 45.- G. Mann. *Tetrahedron.* 1967, 23, 3375.
- 46.- A. Trejo Rodriguez, D. Patterson. *J.C.S. Faraday Trans. II.* 1982, 78, 917.

1).- Se ha construido un dilatómetro semicontinuo para la medida del volumen de exceso como función de la fracción molar. Dos diluciones permiten cubrir todo el rango de fracciones molares y obtener un total de hasta 22 puntos. La precisión de una medida individual de V^E es mayor de $0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

El buen funcionamiento de la técnica se ha comprobado midiendo el volumen de exceso del sistema Benceno + Ciclohexano a 25°C .

2).- Se ha medido el volumen de exceso a 25°C de los sistemas:

Tolueno + n-Alcanos

Tolueno + n-Hexano

Tolueno + n-Octano

Tolueno + n-Decano

Tolueno + n-Dodecano

Tolueno + n-Tetradecano

Tolueno + n-Hexadecano

p-Xileno + n-Alcanos

p-Xileno + n-Hexano

p-Xileno + n-Octano

p-Xileno + n-Decano

p-Xileno + n-Dodecano

p-Xileno + n-Tetradecano

p-Xileno + n-Hexadecano

m-Xileno + n-Alcanos

m-Xileno + n-Hexano

m-Xileno + n-Octano

m-Xileno + n-Decano

m-Xileno + n-Dodecano

m-Xileno + n-Tetradecano

m-Xileno + n-Hexadecano

o-Xileno + n-Alcanos

o-Xileno + n-Hexano

o-Xileno + n-Octano

o-Xileno + n-Decano

o-Xileno + n-Dodecano

o-Xileno + n-Tetradecano

o-Xileno + n-Hexadecano

- 3).- Se ha puesto a punto un procedimiento dilatométrico punto a punto para medir la variación del volumen de mezcla con la temperatura.

La comprobación de la técnica se ha realizado comparando los resultados que esta nos proporciona con medidas directas de V^E a diferentes temperaturas para los sistemas que se detallan a continuación.

- 4).- Se ha medido la variación de volumen de exceso con la temperatura de los siguientes sistemas:

p-Xileno + n-Hexano

p-Xileno + n-Hexadecano

m-Xileno + n-Hexadecano

Asimismo se ha medido el volumen de exceso a 40°C de los sistemas:

p-Xileno + n-Hexano

p-Xileno + n-Hexadecano

Y a 45°C del sistema:

p-Xileno + n-Hexadecano

- 5).- Hemos utilizado nuestros resultados experimentales para hacer un análisis de la teoría de los estados correspondientes en la formulación realizada por Patterson, utilizando tres modelos de potencial.
- 6).- Se ha obtenido el parámetro de interacción χ_{12} de la teoría a partir de V^E para todos los sistemas y de H^E para aquellos de los que se disponía de datos experimentales. Independientemente de la magnitud de exceso considerada y del potencial utilizado χ_{12} varía sólo muy ligeramente con la fracción molar.
 Los volúmenes de exceso predichos por la teoría utilizando el parámetro χ_{12} obtenido de H^E son siempre superiores a los valores experimentales. Únicamente para el sistema m-xileno + n-hexano la concordancia es satisfactoria. En lo que se refiere a este último punto el modelo de Flory es el que conduce a mejores resultados.
- 7).- Se ha relacionado el parámetro χ_{12} con el parámetro ΔJ , encontrándose que para los sistemas constituidos por

tolueno + n-alcanos superiores al octano, existe una correlación perfecta entre χ_{12} y ΔJ por lo que puede suponerse que es la destrucción de las correlaciones de orden entre las cadenas de los n-alcanos por parte del tolueno la responsable del aumento de χ_{12} y de V^E con la longitud de la cadena.

Para los sistemas constituidos por xilenos + n-alcanos, también con n superior a 8, este efecto parece tener también importancia pero, en este caso, debido a que los xilenos son moléculas ordenadas, la disolución se encuentra asimismo ordenada. Esto supone una disminución con n de χ_{12} hasta alcanzar valores constantes para los n-alcanos de cadena mas larga.

8).- Se ha hecho una estimación cualitativa de la influencia que sobre V^E tiene la presencia en la mezcla de un componente impedido estéricamente encontrándose que, para mezclas con alcanos de bajo número de átomos de carbono, este efecto podría justificar el menor V^E de las mezclas de o-xileno con n-hexano, n-octano y n-decano con respecto a las formadas por estos mismos alcanos y los otros dos xilenos; ya que el o-xileno seria el isómero con mayor impedimento estérico, y este efecto parece suponer una disminución en V^E a través de una creación de orden en la disolución.

9).- La variación de V^E con la temperatura parece indicar que, en efecto, no existen fenómenos de destrucción de

orden para las mezclas de xilenos con alcanos de mayor número de átomos de carbono, ya que la variación observada para V^E es muy pequeña. En cuanto a las mayores variaciones encontradas para la mezcla p-xileno + n-hexano, estas podrían interpretarse como una consecuencia de la destrucción de orden en el p-xileno por parte del n-hexano.

